

Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 5 — 1970

УДК 539.143.43

А. И. МИШУСТИН, Р. А. СИДОРОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ АССОЦИИ ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СОЛЕЙ ЛИТИЯ МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Исследованы времена спин-решеточной релаксации T_1 протонов и ядер Li^{17} в водных и неводных растворах солей лития. Концентрационная зависимость T_1 ядер Li^{17} обсуждена с точки зрения изменения вязкости раствора и возможного образования ионных пар. Оценена возможная доля ассоциированных ионов в водных растворах LiCl и LiBr . На основании литературных и экспериментальных данных оценены расстояния между ионами в ионных парах, существующих в водных растворах LiOH и Li_2SO_4 .

В настоящей работе получены некоторые сведения об ассоциации ионов в водных растворах солей лития путем исследования концентрационной зависимости времени ядерной спин-решеточной релаксации T_1 ядер Li^{17} и H^1 .

Как известно, в настоящее время имеется мало данных по степени ассоциации ионов в водных растворах электролитов, несмотря на то, что ассоциация ионов исследуется уже в течение нескольких десятилетий [1]. Существующие физические и физико-химические методы исследования степени ассоциации ионов, т. е. количества ионных пар в растворе, существующих как сравнительно прочные образования, включают изучение электропроводности, коэффициентов активности, спектров растворов и т. п. Ни один из этих методов не является универсальным.

Исследование ассоциации ионов в растворах электролитов путем изучения концентрационной зависимости T_1 ядер ионов, обладающих квадрупольными моментами, основано на том, что скорости квадрупольной релаксации $1/T_1$ ядер ионов, образующих ионные пары, и ядер полностью диссоциированных ионов должны отличаться друг от друга по величине из-за различного электрического окружения этих ядер.

Первые попытки получить качественные данные по ассоциации ионов в растворах солей натрия путем исследования концентрационной зависимости T_1 или ширины линии ЯМР Na^{23} были сделаны в работах [2—4]. В [5] были выполнены теоретические расчеты скорости квадрупольной релаксации ядер положительно гидратированных ионов для двух случаев: когда ион окружен симметричной гидратной оболочкой и когда ион образует комплекс с ионом противоположного знака. Результаты

расчета были использованы для объяснения экспериментальных данных по T_1 ядер Al^{27} в водных растворах солей алюминия.

Исследование ассоциации ионов в водных растворах солей лития методом ЯМР ранее не проводилось. Известно сравнительно мало работ, посвященных исследованию T_1 ядер Li^7 в растворах солей [6—8]. Были исследованы главным образом водные растворы $LiCl$. Было показано, что в разбавленном растворе T_1 близко к 17 сек. Это необычно большое время для ядер, обладающих квадрупольным моментом, свидетельствует о симметричном окружении ионов Li^+ молекулами воды. В работе [6] было обнаружено, что в разбавленном растворе $LiCl$ $1/T_1$ ядер Li^7 складывается из равных по величине вкладов — квадрупольного и магнитного диполь-дипольного. Последний обусловлен взаимодействием магнитного момента ядра Li^7 с магнитными моментами протонов молекул воды, окружающих ион лития.

В настоящей работе измерения T_1 протонов и ядер Li^7 проводились в магнитном поле напряженностью ~ 3850 эрст методом адиабатического быстрого прохождения с точностью не хуже 10% [9]. Все измерения были сделаны при температуре $25^\circ C$. Образцы растворов очищались от растворенного кислорода повторением циклов замораживания, откачки и размораживания. На рис. 1 и 2 приведены результаты измерения T_1 ядер Li^7 и H^1 в водных растворах, а на рис. 3 — T_1 ядер Li^7 в неводных растворах $LiBr$.

Как следует из рис. 1, по характеру концентрационной зависимости скорости релаксации $1/T_1$ ядер лития исследуемые водные растворы можно разделить на три группы. Первая группа с очень слабой концентрационной зависимостью включает растворы $LiCl$, $LiBr$, $LiNO_3$ и Li_2SO_4 . Вторая группа с более сильной концентрационной зависимостью включает растворы гидроокиси, ацетата, сульфата, салицилата, бензоата и формиата лития. И третья группа с очень сильной концентрационной зависимостью включает соли слабых кислот — тартрат, оксалат и цитрат лития.

Соли первой группы практически полностью диссоциируют на ионы в разбавленных водных растворах. Согласно [1 и 10], не обнаружено существование ионных пар в разбавленных водных растворах $LiCl$ и $LiBr$, в то время как относительно $LiNO_3$ имеются противоречивые данные.

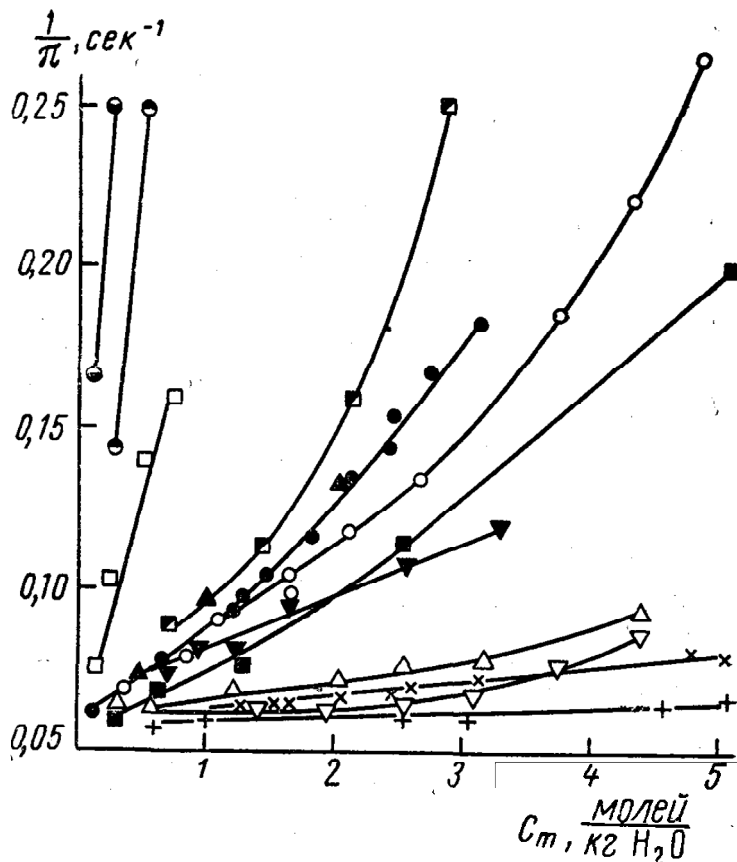


Рис. 1. Скорость релаксации $1/T_1$ ядер лития в зависимости от концентрации: ● — Li_2SO_4 , ○ — $LiOH$, × — $LiCl$, + — $LiBr$, △ — $LiNO_3$, ▽ — $LiClO_4$, ▲ — бензоат, □ — оксалат, ▼ — формиат, ■ — ацетат, ◻ — салицилат, ● — тартрат, ● — цитрат

Соли второй группы по степени диссоциации в водных растворах являются промежуточными между солями первой и второй групп. В работе [1] приведены данные об ассоциации ионов в водных растворах сульфата и гидроокиси лития. Согласно этим данным, в децимолярном растворе LiOH ассоциировано 4,8% ионов лития, а в децимолярном растворе Li₂SO₄ — 8,6% ионов лития.

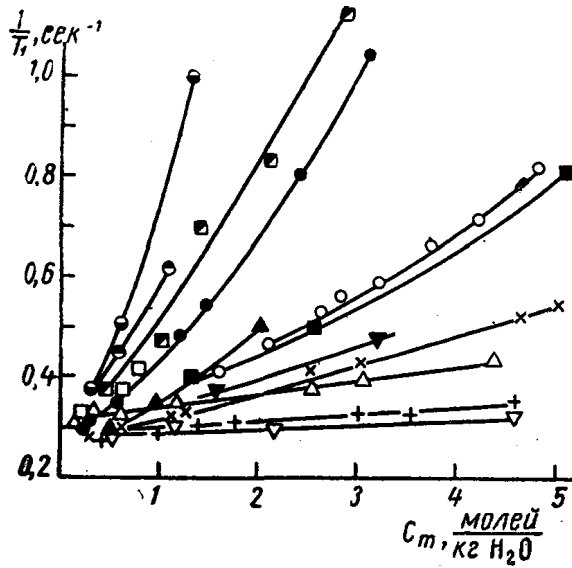


Рис. 2. Скорость релаксации $1/T_1$ протонов в зависимости от концентрации. Обозначения те же, что на рис. 1

водных растворов солей лития, построенные на основании литературных данных [10]. Сравнение рис. 2 и 4 показывает, что концентрационные зависимости $1/T_1$ протонов и относительной вязкости для различных растворов одинаковы по характеру и относительному расположению солей. В то же время для ядер Li⁷ $1/T_1$ увеличивается с концентрацией

Соли третьей группы не полностью диссоциируют на ионы в водных растворах, и степень их диссоциации падает с ростом концентрации. В этих растворах значительная часть ионов лития образует ионные пары с анионами, причем связь между ионами в ионной паре может обладать ковалентностью.

Рассмотрим концентрационную зависимость $1/T_1$ ядер Li⁷ и H¹ в растворах солей первой группы. Как известно, T_1 зависит от вязкости. На рис. 4 приведены графики концентрационной зависимости относительной вязкости некоторых

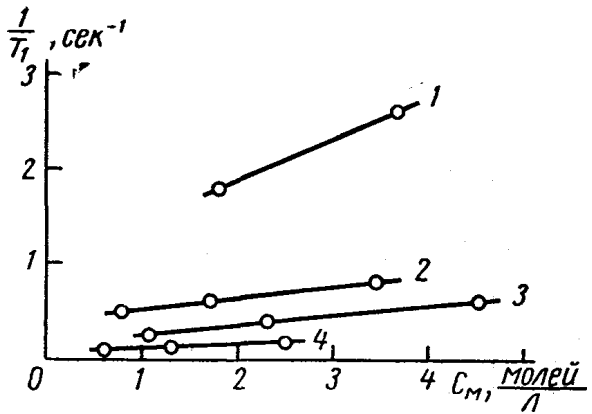


Рис. 3. Скорость релаксации $1/T_1$ ядер лития в растворах LiBr в органических растворителях. 1 — тетрагидрофуран, 2 — ацетон, 3 — этанол, 4 — метанол

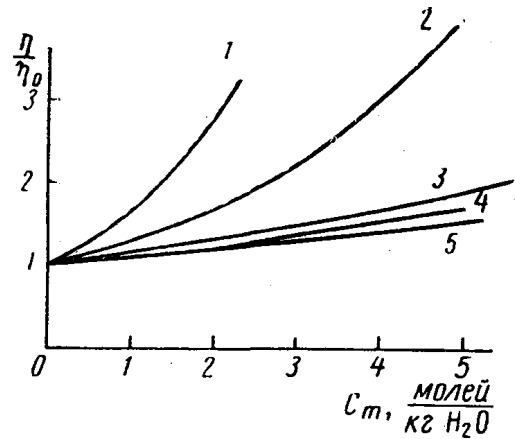


Рис. 4. Относительная вязкость растворов солей лития в воде в зависимости от концентрации. 1 — LiSO₄, 2 — LiOH, 3 — LiCl, 4 — LiNO₃, 5 — LiBr

гораздо медленнее, чем относительная вязкость, и последовательность расположения графиков для некоторых солей нарушена (рис. 1 и 4). Эти результаты можно объяснить следующим образом. Измеряемая скорость протонной релаксации в разбавленных водных растворах солей

является средней для $1/T_1$ протонов различных молекул воды: находящихся в гидратных оболочках ионов и «свободных» молекул воды. Поэтому скорость протонной релаксации тесно связана с вязкостью, определяемой средней подвижностью всех частиц раствора.

Известно [6], что ион лития в разбавленном водном растворе LiCl окружен сравнительно прочной гидратной оболочкой, сохраняющейся почти неизменной до концентрации 4,4-моляльной. Согласно [10, 11], ион лития положительно гидратирован в разбавленных водных растворах, т. е. подвижность молекул воды, входящих в гидратную оболочку этого иона, сильно уменьшена по сравнению с подвижностью «свободных» молекул воды. Каждый не ассоциированный ион лития в разбавленном растворе как бы изолирован гидратной оболочкой от других ионов. Об этом также свидетельствует тот факт, что ионы Li^+ менее склонны к ассоциации, чем другие ионы щелочных металлов, обладающие менее прочными гидратными оболочками [1].

Как магнитный диполь-дипольный, так и электрический квадрупольный механизмы релаксации ядер ионов Li^+ определяются подвижностью ближайших к иону молекул воды, которую можно охарактеризовать локальной вязкостью η' . Если считать, что концентрационная зависимость T_1 ядер Li^7 в растворах солей первой группы определяется только изменением локальной вязкости η' , то из сравнения рис. 1 и 4 следует, что η' гораздо слабее изменяется с концентрацией, чем относительная вязкость η . Можно предположить, что в области малых концентраций в первом приближении η' постоянно. Во втором приближении необходимо учесть зависимость η' от характера гидратации аниона, т. е. его способности увеличивать или уменьшать подвижность ближайших к нему молекул воды. Очевидно, η' слабее зависит от типа аниона, чем η .

Наблюдаемые на рис. 1, 2 и 4 различия порядка расположения графиков концентрационной зависимости $1/T_1$ ядер лития, протонов и η нельзя объяснить лишь изменениями вязкости. В качестве второй возможной причины зависимости T_1 ядер лития от концентрации необходимо рассмотреть ион-ионные взаимодействия. Эти взаимодействия можно рассматривать как динамическое равновесие быстрых процессов образования и распада ионных пар, существующих в течение какого-то промежутка времени и испытывающих поступательную и вращательную диффузию. В то время как скорость магнитной диполь-дипольной релаксации ядер Li^7 сравнительно слабо изменяется при образовании ионной пары Li^+ с анионом, скорость квадрупольной релаксации ядер Li^7 очень чувствительна к нарушению симметрии гидратной оболочки, неизбежному при образовании ионной пары, поскольку ион лития в ионной паре находится в совершенно ином электрическом окружении по сравнению с неассоциированным ионом.

Попробуем рассчитать скорость квадрупольной релаксации ядер Li^7 , входящих в состав ионных пар, методом, предложенным Валиевым и Зариповым [5]. Согласно этой работе, скорость квадрупольной релак-

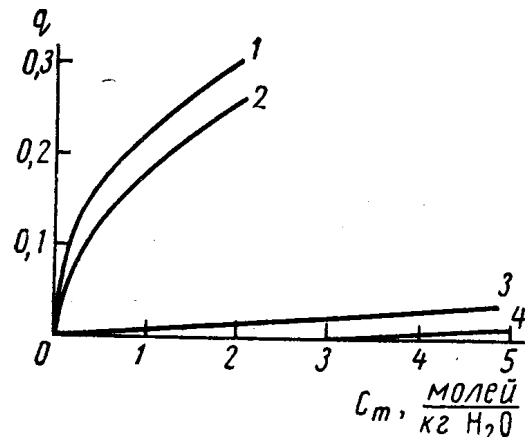


Рис. 5. Доля ионных пар в зависимости от концентрации в водных растворах солей лития: 1— L_2SO_4 и 2— LiOH , рассчитанные на основе литературных данных, 3— LiCl и 4— LiBr , оцененные на основе экспериментальных данных

сации $(1/T_1)$ ядра иона в ионной паре, совершающей вращательную диффузию, равна

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)' = \left(\frac{1}{T_2}\right)' = \frac{2G}{15} \left(\frac{eQ(1+\gamma_\infty)}{\hbar}\right)^2 g_\phi^2 \tau_r, \quad (1)$$

где $G = \frac{I(I+1) - 3/4}{I^2(2I-1)^2}$, γ_∞ — коэффициент антиэкранирования, τ_r — время корреляции вращательной диффузии ионной пары, g_ϕ — инвариант тензора $\phi_{ij} = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_i \partial x_j}$, где ϕ — потенциал электрического поля, создаваемого соседними к иону молекулами воды и входящим в ионную пару анионом. При расчете используем ряд упрощающих предположений. Следуя [12], будем считать ионной парой пару ионов, находящихся в непосредственном контакте. В этом случае считаем ион лития окруженным гидратной оболочкой, в которой одна молекула воды заменена анионом. Поскольку наиболее вероятным значением координационного числа для иона Li^+ в разбавленном водном растворе является 4 [11], считаем, что молекулы гидратной воды занимают вершины тетраэдра, в центре которого находится ион лития. Как и в работе [5], расчет электрических полей производим в приближении точечных зарядов ионов и точечных диполей молекул воды, пренебрегая возможной ковалентностью связи ионов в паре. Окончательная формула для расчета $(1/T_1)'$ ядра иона Li^+ в ионной паре имеет вид

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)' = \frac{2}{5} \left(\frac{eQ(1+\gamma_\infty)}{\hbar}\right)^2 \cdot p^2 \cdot \left[\frac{e}{b^3} - \frac{9}{2} \frac{d}{a^4}\right]^2 \cdot \frac{4\pi\eta l^3}{3kT}, \quad (2)$$

где p — поправочный множитель, равный 0,75 [5], b — сумма ионных радиусов Li^+ и аниона, a — сумма радиусов Li^+ и молекулы воды; l — средний радиус ионной пары, d — дипольный момент молекулы воды, η — вязкость раствора. Вычисления производились для температуры 25°C, вместо η была взята вязкость воды. Расчет для ионных пар Li^+Cl^- и Li^+Br^- с использованием значений кристаллографических радиусов ионов [14] дал следующие результаты: $(1/T_1)' = 0,6 \text{ сек}^{-1}$ и $1 \cdot \text{сек}^{-1}$ для Li^+Cl^- и Li^+Br^- соответственно. Учитывая грубость модели и приближенные значения некоторых параметров, входящих в уравнение (2), следует считать полученные значения $(1/T_1)'$ оценочными.

Для подтверждения правильности сделанной оценки $(1/T_1)'$ для Li^+Br^- могут служить результаты измерений T_1 ядер Li^7 в неводных

Значения η и ϵ при 25°C

Растворитель	Вязкость спуаз	ϵ
Метанол	0,5429	32,65
Этанол	1,096	25,2
Ацетон	0,3031	20,74
Тетрагидрофуран	—	7,39

растворах LiBr . Графики зависимости $1/T_1$ ядер Li^7 от концентрации представлены на рис. 3. Согласно теории электrolитической диссоциации, степень диссоциации соли в растворителе тем больше, чем выше диэлектрическая постоянная ϵ растворителя. В таблице приведены литературные данные по ϵ и вязкости для использованных растворителей.

Наибольшее количество недиссоциированных ионных пар Li^+Br^- должно быть в наименее полярном растворителе — тетрагидрофуране (ТГФ). Поскольку ядра Li^7 в ионной паре находятся в менее симметричном молекулярном окружении, чем ядра диссоциированных сольвати-

рованных ионов Li^+ , они должны обладать более коротким временем релаксации. Данные рис. 3 качественно согласуются с предсказанной зависимостью T_1 ядер Li^7 от ϵ растворителя. В то же время поведение T_1 ядер лития в этих растворах не может быть объяснено лишь различной вязкостью растворителей (см. таблицу). Поскольку в растворах в ТГФ должны преобладать недиссоциированные ионные пары, измеренные для них T_1 ядер Li^7 можно сравнить с оцененным выше значением $(1/T_1)'$ для Li^+Br^- . Из рис. 3 видно, что эти величины согласуются друг с другом.

Если предположить существование ионных пар в водных растворах LiCl и LiBr , то при условии быстрого обмена можно записать уравнение для измеряемой скорости релаксации ядер Li^7 :

$$\frac{1}{T_1} = q \left(\frac{1}{T_1} \right)' + (1 - q) \cdot \left(\frac{1}{T_1} \right)_0, \quad (3)$$

где q — доля ассоциированных ионов лития, $(1/T_1)_0$ — скорость релаксации ядер неассоциированных ионов лития, равная $\sim 0,06 \text{ сек}^{-1}$. На основании данных рис. 1 можно рассчитать q в зависимости от концентрации, считая $\eta' = \text{const}$. Результаты расчета q для растворов LiCl и LiBr приведены на рис. 5. Эти результаты показывают, что если ассоциация ионов в водных растворах LiCl и LiBr существует, то она мала, и даже в 5-моляльных растворах доля ассоциированных ионов не превышает нескольких процентов. Значения q для LiCl можно рассматривать как предельные, так как ионы Cl^- мало влияют на подвижность ближайших к ним молекул воды, и локальная вязкость η' у иона лития может только возрасти с концентрацией. Полученные малые значения q для LiCl и LiBr не противоречат литературным данным.

Не были рассчитаны значения q для растворов LiNO_3 и LiClO_4 , ввиду сравнительно сложной структуры анионов. Как следует из рис. 1 и 2, $1/T_1$ ядер лития в водных растворах LiNO_3 и LiClO_4 растут быстрее с концентрацией, чем следует ожидать с точки зрения возможных изменений вязкости. Это может быть связано с образованием ионных пар в этих растворах. Есть некоторые основания предположить, что количество ионных пар в этих растворах не очень велико.

На рис. 5 приведены также графики зависимости q от концентрации для водных растворов LiOH и Li_2SO_4 , построенные на основании лишь литературных данных [1, 13]. На основании этих графиков и рис. 1 по уравнению [3] вычислены значения $(1/T_1)'$ для ионных пар Li^+OH^- и $\text{Li}^+\text{SO}_4^{2-}$, равные $0,2 \text{ сек}^{-1}$. Из этих данных по уравнению (2) рассчитаны два возможных значения расстояния между ионами в ионной паре $\text{Li}^+\text{SO}_4^{2-}$, равные $2,3 \text{ \AA}$ и $1,5 \text{ \AA}$, что соответствует двум значениям «ионного радиуса» иона SO_4^{2-} , равным $1,7 \text{ \AA}$ и $0,9 \text{ \AA}$. Эти значения находятся в соответствии с литературными данными [14] по длине ковалентной связи S — O в тетраэдрическом ионе SO_4^{2-} , равной $1,51 \text{ \AA}$, и ковалентным радиусам S и O, равным соответственно $0,94 \text{ \AA}$ и $0,55 \text{ \AA}$. Подобным образом рассчитаны расстояния между ионами в ионной паре Li^+OH^- , равные $2,0 \text{ \AA}$ и $2,3 \text{ \AA}$, что соответствует двум значениям «ионного радиуса» OH^- , равным $1,4 \text{ \AA}$ и $1,7 \text{ \AA}$, также не противоречащим литературным данным [14].

Таким образом, анализ экспериментальных данных по временам релаксации T_1 ядер Li^7 и H^1 в растворах литиевых солей позволяет сделать следующие выводы.

Для описания концентрационной зависимости T_1 ядер Li^7 необходимо введение локальной вязкости.

Возможная доля ионных пар в водных растворах LiCl и LiBr, оцененная на основе модели точечных зарядов и экспериментальных данных, не должна превышать нескольких процентов даже в 5-моляльных растворах.

Оценка расстояний между ионами в ионных парах, существующих в водных растворах LiOH и Li₂SO₄, не противоречит литературным данным.

В заключение приносим искреннюю благодарность И. М. Иевской за участие в обсуждении результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Davies C. W. Ion association. London, 1962.
2. Jardetsky O., Werts J. E. J. Amer. Chem. Soc., **82**, 318, 1960.
3. Eisenstadt M., Friedman H. L. J. Chem. Phys., **44**, 1407, 1966; **46**, 2182, 1967.
4. Griffiths V. S., Socrates G. J. Molec. Spectr., **27**, 358, 1968.
5. Валиев К. А., Зарипов М. М. «Журнал структурной химии», **7**, № 4, 494, 1966.
6. Woessner D. E., Snowden B. S., Ostroff A. G. J. Chem. Phys., **49**, No. 1, 371, 1968.
7. Speight P. A., Armstrong R. L., Canad. J. Phys., **45**, No. 8, 2493, 1967.
8. Graig R. A., Richards R. E. Trans. Faraday Soc., **59**, 1972, 1963.
9. Иевская И. М., Умарходжаев Р. М., Быстров Г. С. «Вестн. Моск. ун-та», физ., астрон., № 2, 3, 1968.
10. Gmelins. Handbuch der anorganische Chemie., **20**, 1960.
11. Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М., 1957.
12. Fuoss R. M. J. Amer. Chem. Soc., **80**, No. 19, 5059, 1958.
13. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М., ИЛ, 1963.
14. Полинг Л. Природа химической связи. М., ИЛ, 1947.

Поступила в редакцию
23.10 1969 г.

НИИЯФ