

Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 5 — 1972

УДК 539.143.43

А. И. МИШУСТИН

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СОЛЕЙ ЛИТИЯ МЕТОДОМ ЯМР

Исследованы времена релаксации ядер H^1 и Li^7 в водных растворах $LiCl$, $LiBr$ и $LiNO_3$ в широкой области концентраций. Оценены параметры, характеризующие области с различной структурой. На основе модели объяснено различие характера концентрационной зависимости T_1 ядер H^1 , D^2 и O^{17} для водных растворов солей, соответствующее двум типам кристаллизации солей из насыщенных растворов: с образованием безводной или кристаллогидратной твердой фазы.

Исследование концентрированных водных растворов электролитов представляет большой интерес как в теоретическом, так и в практическом отношении. В настоящее время не существует теорий, удовлетворительно описывающих свойства концентрированных водных растворов.

На основании рентгенографических, спектроскопических и других исследований установлено, что в разбавленных водных растворах электролитов ближняя упорядоченность молекул воды подобна упорядоченности в жидкой воде, в то время как в концентрированных водных растворах ближняя упорядоченность молекул воды и ионов сходна с упорядоченностью, характерной для структуры кристаллогидратов, выделяющихся из насыщенных растворов. Переход от структуры воды (B) к структуре кристаллогидрата (K) может происходить двояким образом [1]. При не очень высоких температурах возможен переход, сопровождаемый появлением в растворе микрогетерогенности. Это означает, что при увеличении концентрации в водном растворе появляются области со структурой кристаллогидрата, доля которых растет с концентрацией. Такой тип перехода был обнаружен при исследовании спектров рентгеновского рассеяния водными растворами $LiCl$ и $LiBr$ различных концентраций с максимумами рассеяния B и K структур, относительная интенсивность которых изменялась с концентрацией [2]. Подобное изменение структуры раствора было обнаружено при исследовании спектров комбинационного рассеяния света в ряде водных растворов нитратов, в том числе $LiNO_3$ [3].

Известно [4], что в концентрированных растворах резко увеличивается вероятность образования ионных ассоциатов (ионных пар, тройников, квадруполов и т. п.). Микрообласти со структурой K можно рас-

смагивать как своего рода ионные ассоциаты, состоящие из некоторого числа ионов и молекул воды, взаимное расположение которых в определенной степени упорядочено. Существование прямых контактов анион — катион, число которых увеличивается с концентрацией, было также доказано при исследовании химических сдвигов ядер Li^7 , Cl^{35} и Br^{81} в водных растворах LiCl и LiBr в широкой области концентраций [5, 6].

Изменение структуры концентрированных водных растворов солей, связанное с микрогетерогенностью, необходимо учитывать при интерпретации результатов исследования спектров ЯМР и времен ядерной релаксации; между тем (см. [7, 8, 9] этому вопросу не уделяется достаточно внимания.

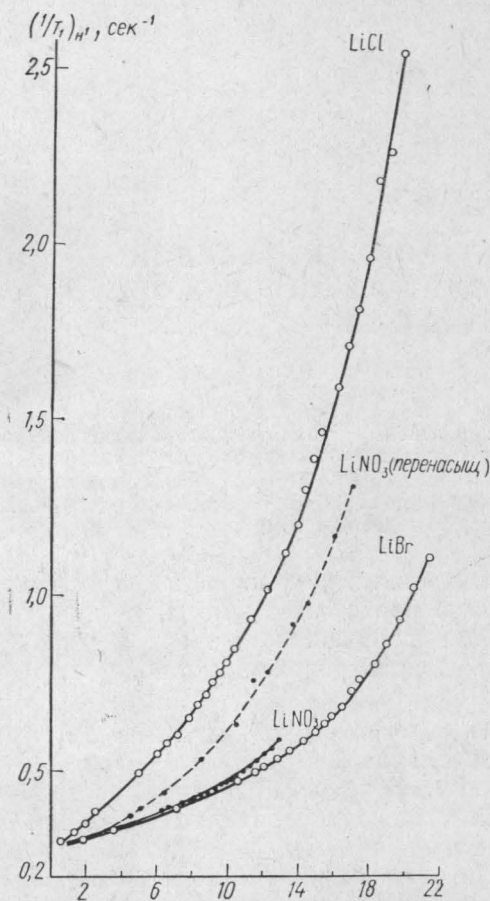


Рис. 1. Зависимость скорости релаксации протонов от молярной концентрации

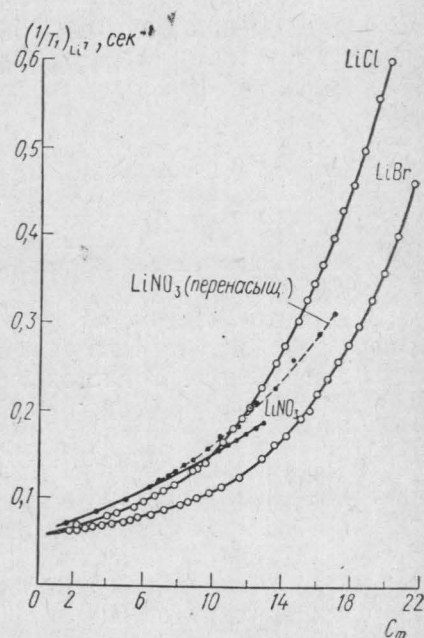


Рис. 2. Зависимость скорости релаксации ядер Li^7 от молярной концентрации

В настоящей работе получены данные о структурных изменениях в водных растворах LiCl , LiBr и LiNO_3 путем исследования времен релаксации ядер H^1 и Li^7 в зависимости от концентрации.

Времена релаксации измерялись при температуре 25°C в магнитном поле напряженностью ~ 3850 э на ЯМР-релаксометре, описанном в [10]. Время T_1 измерялось методом нахождения точки инверсии при адиабатическом быстром прохождении, T_2 — методом определения скорости спада амплитуды сигнала дисперсии в сильном радиочастотном поле при адиабатическом быстром «вхождении» в центр линии. Растворы готовились последовательным разбавлением водой насыщенных растворов. Ошибки измерений времен релаксации не превышали $\pm 10\%$. В пределах ошибки измерений $T_1 = T_2$ как для протонов, так и для ядер

Li⁷. На рис. 1 и 2 представлены графики зависимости скоростей релаксации $1/T_1$ ядер H¹ и Li⁷ от моляльной концентрации C_m раствора. Пунктиром показаны результаты измерений для образцов, полученных из пересыщенных растворов LiNO₃.

Для интерпретации концентрационной зависимости T_1 ядер H¹ и Li⁷ с учетом связанного с микрогетерогенностью изменения структуры раствора будем рассматривать раствор в области существования микрогетерогенности как двухфазную систему. Фаза *B* имеет структуру воды и представляет собой раствор соли с моляльной концентрацией C_m^B . В этом растворе взвешены «микрористаллы» фазы *K*, быстро образующиеся и распадающиеся благодаря локальным флуктуациям энергии. Предполагая быстрый обмен ядер между фазами, можно записать:

$$(1/T_1)_{H^1} = Q (1/T_1)_{H^1}^K + (1 - Q) (1/T_1)_{H^1}^B, \quad (1)$$

$$(1/T_1)_{Li^7} = q (1/T_1)_{Li^7}^K + (1 - q) (1/T_1)_{Li^7}^B, \quad (2)$$

где q — доля ионов раствора, входящих в фазу *K*, Q — доля молекул воды, входящих в фазу *K*.

Рассмотрим распределение безводной соли и воды (в молях) между фазами *B* и *K* для раствора с моляльной концентрацией C_m , в состав которого входит 1 кг воды.

Из табл. 1 следует, что моляльная концентрация C_m^B раствора фазы *B* равна

$$C_m^B = \frac{C_m(1-q)}{1-Q}. \quad (3)$$

Таблица 1

Вещество	Число молей в фазе <i>B</i>	Число молей в фазе <i>K</i>	Всего молей
Безводная соль	$(1-q)C_m$	qC_m	C_m
Вода	$55,5(1-Q)$	$55,5Q$	$55,5$

Принимая, что соотношение количеств ионов и молекул воды в фазе *K* постоянно и тождественно существующему в твердом кристаллогидрате, запишем

$$\frac{55,5Q}{C_mq} = n, \quad (4)$$

где n — число молекул кристаллизационной воды (у LiCl $n=1$, у LiBr $n=2$, у LiNO₃ $n=3$). Объединяя (3) и (4), получаем

$$q = \frac{1 - \frac{C_m^B}{C_m^n}}{1 - \frac{C_m^B}{55,5}}. \quad (5)$$

На рис. 3 представлено семейство кривых зависимости q от C_m^q (от 0 до 19) для различных значений C_m^B (для случая $n=1$).

Для того чтобы найти интересующую нас зависимость q от концентрации C_m , необходимо привлечь данные, полученные другими метода-

ми. Из [2] следует, что в начале образования K -фазы $C_m^B = 5$. Из рис. 3 следует, что величина C_m^B не может заметно возрасти с концентрацией, так как это привело бы к уменьшению q с ростом концентрации, что противоречит работе [2]. С другой стороны, заметное уменьшение C_m^B с ростом концентрации кажется маловероятным с точки зрения данных по электропроводности водных растворов LiCl и LiNO_3 [11]. Удельная электропроводность этих растворов χ сначала растет с концентрацией, затем проходит через максимум, а потом падает, что вызвано увеличе-

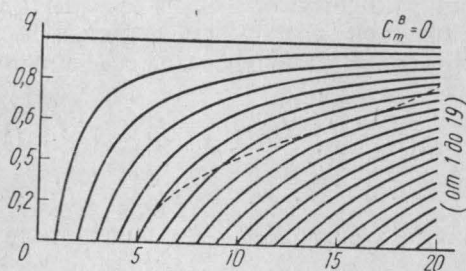


Рис. 3. Кривые зависимости q от моляльной концентрации для различных постоянных значений C_m^B

нием вязкости и уменьшением числа переносчиков заряда вследствие объединения ионов в «микрорекристаллы» фазы K . Значения χ показывают, что даже в насыщенном растворе число переносчиков заряда (а значит и C_m^B) достаточно велико. Значит можно предположить, что C_m^B приблизительно постоянна и равна 5 для всех концентраций, больших 5-моляльной.

Найдем концентрационную зависимость q из данных по вязкости. Поскольку с точки зрения двухструктурной модели концентрированный раствор представляет собой взвесь «микрорекристаллов» фазы K в растворе фазы B , используем уравнение, связывающее относительную вязкость коллоидного раствора с объемной долей ϕ коллоидных частиц в растворе [12]:

$$\eta/\eta_0 = 1 + 2,5\phi + k\phi^2, \quad (6)$$

где η/η_0 — относительная вязкость коллоидного раствора (относительно раствора фазы B), k — константа, различная для разных коллоидных систем. С помощью табл. 1 находим соотношение между ϕ и q :

$$\phi = \frac{d}{d_k} q \frac{M^0 C_m n + C_m M}{55,5 M^0 + C_m M}, \quad (7)$$

где d — удельный вес раствора, d_k — удельный вес кристаллогидрата, M — молекулярный вес безводной соли, M^0 — молекулярный вес воды. Если для насыщенного раствора $C_m^B = 5$ и постоянна, с учетом уравнений (5), (6) и (7) и [11] рассчитаем K , а затем найдем концентрационную зависимость q для $C_m > 5$. Результаты расчета q приведены

Таблица 2
Параметры двухструктурной модели раствора LiCl

C_m	ϕ	q	$(1/T_1)_{\text{H}^+}^K, \text{сек}^{-1}$	$\tau_c, \text{сек}$	$R\text{\AA}$	$(1/T_1)_{\text{Li}^+}^K, \text{сек}^{-1}$	ККС, мгц
6	0,03	0,2	3	$7 \cdot 10^{-11}$	3	0,1	0,02
8	0,07	0,3	4	$8 \cdot 10^{-11}$	3	0,2	0,025
10	0,12	0,4	5	$9 \cdot 10^{-11}$	3	0,25	0,03
12	0,16	0,5	5	$10 \cdot 10^{-11}$	3,5	0,3	0,03
14	0,20	0,6	6	$1 \cdot 10^{-10}$	4	0,4	0,03
16	0,26	0,6	6	$1 \cdot 10^{-10}$	4	0,5	0,03
18	0,31	0,7	7	$1 \cdot 10^{-10}$	4	0,6	0,035
20	0,39	0,8	8	$1 \cdot 10^{-10}$	4	0,7	0,04

в табл. 2, а также показаны пунктирной линией на рис. 3 (для раствора LiCl).

Полученные значения q используем для нахождения скоростей релаксации ядер H^1 и Li^7 в фазе K . Предполагая $C_m^B = 5$, из рис. 1 и 2 находим значения $1/T_1$ фазы B , а затем с помощью уравнений (1), (2) и (4) получаем значения $1/T_1$ фазы K .

Величина $(1/T_1)_{\text{H}^1, \text{вн}}^K$ описывает среднюю скорость релаксации протонов молекул воды, входящих в «микрористаллы» фазы K . Мы вынуждены ограничиться получением усредненных характеристик, поскольку закон распределения «микрористаллов» по форме и размерам неизвестен.

Молекулы воды в твердых кристаллогидратах обладают некоторой подвижностью, которая обычно на порядки меньше подвижности молекул воды в растворах [13, 14]. Будем считать молекулы воды жестко связанными с «микрористаллами», которые совершают вращательное и поступательное диффузионное движение в растворе фазы B . Считая средний «микрористалл» шаром радиуса R , вращательная диффузия которого подчиняется закону Стокса, рассчитаем скорость внутримолекулярной релаксации протонов фазы K [15]:

$$(1/T_1)_{\text{H}^1, \text{вн}}^K = \frac{3}{2} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{b^6} \tau_c, \quad (8)$$

где γ — гироманнитное отношение протонов, b — расстояние между протонами в молекуле воды, τ_c — вращательное время корреляции, согласно [15] равное

$$\tau_c = \frac{4\pi\eta_0 R^3}{3kT}, \quad (9)$$

где η_0 — вязкость фазы B .

Межмолекулярный вклад в релаксацию протонов обусловлен магнитным диполь-дипольным взаимодействием с протонами соседних молекул воды и с ядрами окружающих ионов. Известно, что в жидкой воде при комнатной температуре межмолекулярный вклад в релаксацию в 3 раза меньше, чем внутримолекулярный [15]. Для протонов фазы K доля межмолекулярного вклада в релаксацию, очевидно, будет еще меньше, чем в жидкой воде, как из-за более редкого расположения молекул воды в фазе K , так и из-за того, что магнитные моменты ядер ионов (Li^7 , Cl^{35} и др.) меньше, чем у протонов. Пренебрегая межмолекулярным вкладом в релаксацию протонов фазы K , рассчитаем с помощью уравнений (8) и (9) значения τ_c и R (ошибка за счет пренебрежения молекулярным вкладом для величины R не превышает 10%). Из табл. 2 видно, что средний радиус «микрористаллов» растет с концентрацией до 4 Å. Это означает, что средний «микрористалл» фазы K в насыщенном растворе LiCl состоит примерно из десятка частиц (молекул воды и ионов).

При рассмотрении $1/T_1$ ядер Li^7 в фазе K необходимо учесть не только магнитный диполь-дипольный, но и электрический квадрупольный механизм релаксации. В работе [16] было показано, что в разбавленном водном растворе LiCl квадрупольный вклад в релаксацию Li^7 сравнительно мал (примерно равен магнитному) вследствие того, что молекулы воды гидратной оболочки иона Li^+ симметрично окружают ионы Li^+ , создавая у ядра градиент электрического поля, близкий к нулю. Данные по кристаллической структуре $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [11] показывают, что ядра Li^7 в решетке кристалла находятся в менее симметричном электрическом окружении, чем в гидратированном ионе. Благодаря

этому квадрупольный механизм релаксации должен быть значительно больше, чем магнитный. Считая, что релаксация ядер Li^7 в фазе K обусловлена лишь электрическим квадрупольным взаимодействием ядра Li^7 с градиентами электрического поля у ядра, модулированным вращательной диффузией «микрористалла» фазы K , запишем уравнение [15]:

$$(1/T_1)_{\text{Li}^7}^K = \frac{3}{40} \frac{2I+3}{I^2(2I-1)} \left(1 - \frac{\eta^2}{3}\right) \times \left\{ \frac{eQ}{\hbar} \frac{\partial^2 V}{\partial z'^2} \right\} \tau_c, \quad (10)$$

где $I=3/2$, η — параметр асимметрии, величина в фигурных скобках — константа квадрупольной связи (ККС) ядра Li^7 в «микрористалле» фазы K . Считая параметр асимметрии равным нулю, рассчитаем величину ККС с помощью уравнения 10 (табл. 2).

Подобные расчеты, проведенные для растворов LiBr и LiNO_3 , дали аналогичные результаты. При условии $C_m^B = \text{const} = 5$ для насыщенных растворов были получены параметры: LiBr : $R=2,5 \text{ \AA}$, ККС $=0,02 \text{ мгц}$; LiNO_3 : $R=2 \text{ \AA}$, ККС $=0,02 \text{ мгц}$.

Сравним полученные для среднего «микрористалла» фазы K значения ККС с литературными данными для ККС ядер Li^7 в твердых кристаллогидратах. В обзоре [17] приведены следующие значения ККС: $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ — $0,084 \text{ мгц}$, $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — $0,0394 \text{ мгц}$, $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — $0,045 \text{ мгц}$. Совпадение найденных значений ККС по порядку величины с кристаллогидратными говорит о том, что структура фазы K близка к структуре твердых кристаллогидратов.

Сравнение значений R , полученных для насыщенных растворов, показывает, что средний радиус «микрористаллов» уменьшается в последовательности: LiCl — LiBr — LiNO_3 . С точки зрения модели быстро образующихся и распадающихся «микрористаллов» это можно объяснить тем, что благодаря включению двух или трех молекул кристаллизационной воды «микрористаллы» $\text{LiBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ становятся более рыхлыми и «легкоплавкими», чем $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Так, точки плавления твердых кристаллогидратов: $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ — 98° , $\text{LiBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — 44° , $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — $29,9^\circ$.

Из рис. 1 и 2 следует, что T_1 обоих ядер различаются для растворов, полученных разбавлением насыщенного и пересыщенного растворов LiNO_3 . Образцы, полученные из пересыщенного раствора, были неустойчивы, и через некоторое время (несколько суток) их времена релаксации скачкообразно изменялись до величин, соответствующих

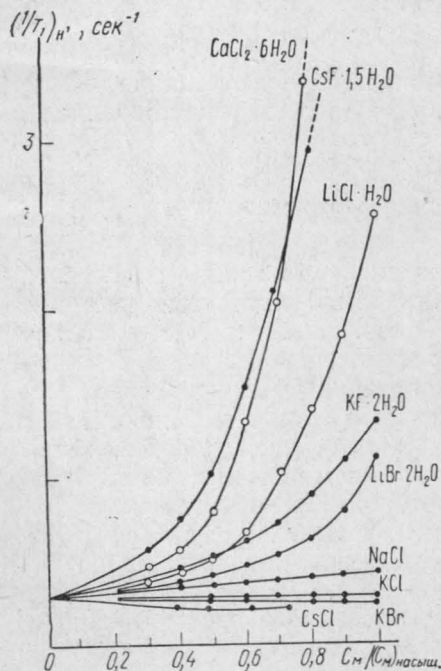


Рис. 4. Зависимость скорости релаксации протонов от относительной концентрации $C/C_{\text{насыщ}}$ водных растворов ряда солей

непересыщенным растворам. Это может быть связано с различной структурой «микрокристаллов» фазы K в насыщенных и перенасыщенных растворах. Известно [11], что при температурах выше 30° из перенасыщенных растворов LiNO_3 выделяется твердая фаза, состав которой отличен от $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (возможно, $\text{LiNO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$).

В работе [1] было высказано предположение, что переход от структуры B к структуре K , сопровождаемый микрогетерогенностью, является общим свойством водных растворов электролитов. На основании этого предположения рассмотрим с точки зрения двухструктурной мо-

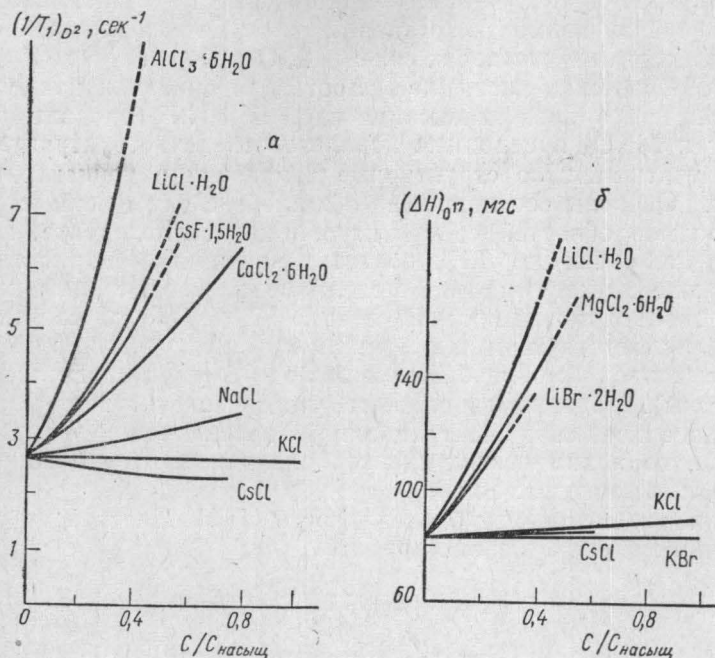


Рис. 5. Зависимость скорости релаксации ядер D^2 от относительной концентрации растворов солей в D_2O по [18, 20] (а) и зависимость ширины линии ЯМР O^{17} от относительной концентрации растворов солей в воде, обогащенной изотопом O^{17} по [19] (б)

дели концентрационную зависимость T_1 протонов водных растворов двух групп солей: кристаллизующихся из насыщенных растворов в виде кристаллогидратов и кристаллизующихся без воды. На рис. 4 приведены графики измеренной зависимости $1/T_1$ протонов от величины $C/C_{\text{насыщ}}$ (отношения молярной концентрации соли к молярной концентрации насыщенного раствора этой соли) для водных растворов ряда хорошо растворимых солей. Из рис. 4 видно, что соли первой группы обладают очень сильной концентрационной зависимостью T_1 протонов, а соли второй группы — слабой. Литературные данные для других хорошо растворимых солей согласуются с отмеченной закономерностью [7, 8, 9].

Отмеченная закономерность объясняется следующим образом. В растворах солей первой группы с ростом концентрации растет доля фазы K и растут средние размеры «микрокристаллов» этой фазы. Оба эти фактора приводят к укорочению T_1 с концентрацией. В растворах солей второй группы «микрокристаллы» фазы K , очевидно, не содержат молекул воды. Таким образом, все протоны раствора относятся к фазе B , которая сравнительно слабо изменяется с концентрацией.

Подобная закономерность справедлива также для T_1 ядер D^2 и O^{17} растворов диамагнитных солей в D_2O и H_2O^{17} . В работе [18] было показано, что концентрационная зависимость T_1 ядер D^2 в растворах диамагнитных хлоридов в тяжелой воде обусловлена главным образом изменением подвижности молекул воды вблизи ионов, а не изменением ККС ядер D^2 . То же самое было показано для T_1 ядер O^{17} растворов солей в воде, обогащенной изотопом O^{17} [19]. На рис. 5 приведены графики зависимости $1/T_1$ ядер D^2 и O^{17} от $C/C_{\text{насыщ}}$, построенные на основании литературных данных [18, 19, 20]. Рис. 5 показывает, что двухструктурная модель раствора применима также для описания концентрационной зависимости T_1 ядер D^2 и O^{17} , обусловленной структурными изменениями в растворах солей в D_2O и H_2O^{17} .

Таким образом, в настоящей работе для описания концентрационной зависимости времен релаксации ядер H^1 и Li^7 в водных растворах $LiCl$, $LiBr$ и $LiNO_3$ предложено использовать двухструктурную модель раствора, учитывающую структурные изменения в концентрированных растворах. Оценены соотношение областей с различной структурой, средний размер областей со структурой кристаллогидрата, константы квадрупольной связи ядер Li^7 в областях со структурой кристаллогидрата. На основе двухструктурной модели объяснено различие характера концентрационной зависимости T_1 ядер H^1 , D^2 и O^{17} для водных растворов солей, соответствующих двум типам кристаллизации солей из насыщенных растворов (с образованием безводной или кристаллогидратной твердой фазы). Можно предположить, что двухструктурная модель применима для описания концентрационной зависимости не только времен релаксации, но и химических сдвигов различных ядер в концентрированных водных растворах солей.

В заключение приношу благодарность Н. М. Иевской за участие в обсуждении результатов данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М., 1957.
2. Beck J. Phys. Zeits., **40**, 474, 1939.
3. Mathieu J. P., Lounsbury M. Compt. Rend. Acad. Sci., **229**, 1315, 1949.
4. Davies C. W. J. Association. L., 1962.
5. Akitt J. W., Downs A. J. Chem. commun., No. 8, 222, 1966.
6. Deverell C., Richards R. E. Molec. Phys., **16**, No. 5, 421, 1969.
7. Hertz H. G. Progress in NMR spectroscopy, **3**, 159, 1967.
8. Deverell C. Progress in NMR spectroscopy, **4**, 235, 1969.
9. Чирик В. И. Сб. «Ядерный магнитный резонанс», вып. 2. Изд-во ЛГУ, 1968, стр. 5.
10. Иевская Н. М., Умарходжаев Р. М., Быстров Г. С. «Вестн. Моск. ун-та», физ., астрон., № 2, 3, 1968.
11. Gmelins Handbuch der anorganische Chemie, **20**, 1960.
12. Кройт Г. Р. Наука о коллоидах, т. I. М., 1955.
13. Holcomb D. F., Pedersen B. J. Chem. Phys., **36**, No. 12, 3270, 1962.
14. Chihara Hideaki, Kawakami Tsuyoshi. Soda Gen. J. Magnet. Res., No. 1, 371, 1968.
15. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М., 1963.
16. Woessner D. E., Snowden B. S., Ostroff A. G. J. Chem. Phys., **49**, 371, 1968.
17. Гречишкин В. С., Айнбиндер Н. Е. «Успехи физических наук», **80**, № 4, 597, 1963.
18. Ионов В. И., Мазитов Р. К. «Журн. структурной химии», **7**, № 2, 184, 1966.
19. Fister F., Hertz H. G. Zeitschrift für Elektrochemie, **71**, No. 9/10, 1032, 1967.
20. Hertz H. G., Leidler M. D. Ber. Buns. Phys. Chem., **67**, 774, 1963.