

А. Н. ВОРОНОВИЧ, Л. С. ЛИЛИЧ, С. В. ПЕТУХОВ, М. К. ХРИПУН

### ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ПРОТОННОЙ РЕЛАКСАЦИИ В НЕКОТОРЫХ РАСТВОРАХ 1-1 ЭЛЕКТРОЛИТОВ

(Представлено академиком Б. П. Никольским 18 XI 1970)

Общеизвестно, что изменение температуры влияет решающим образом на состояние воды в растворах электролитов. Для того чтобы охарактеризовать изменение состояния воды в некоторых растворах электролитов в зависимости от температуры, в настоящей работе было проведено измерение скорости протонной спин-решеточной релаксации ( $1/T_1$ ) в широком диапазоне температур и концентраций в водных растворах MeCl (где Me — Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>).

Учитывая, что скорость протонной релаксации в растворах меняется симбатно с изменением общей подвижности молекул воды в растворе (<sup>1,2</sup>), из анализа полученных данных можно делать выводы о структурных изменениях, происходящих в растворе с изменением температуры.

Измерения проводились на реконструированном приборе типа ЯМР, который позволял измерять время релаксации  $T_1$  с ошибкой не более 2—3%. Специально сконструированное термостатирующее устройство давало возможность поддерживать температуру образца с точностью 0,1—0,2°. Все растворы готовились из дважды перекристаллизованных препаратов марки х.ч. Ошибка при приготовлении растворов определенных концентраций не превышала 0,5%. Для избежания влияния растворенного кислорода воздуха образцы тщательно дегазировались. Отдельные опыты по измерению  $1/T_1$  воспроизводились с разбросом не более 0,5%.

На рис. 1 приводятся опытные данные по измерению относительной скорости релаксации  $\frac{1}{T_1} / \left(\frac{1}{T_1}\right)_{H_2O}$  как функции концентрации в растворе NaCl для шести изученных температур, на рис. 2 — представлены аналогичные данные для растворов KCl и CsCl только для трех температур (для

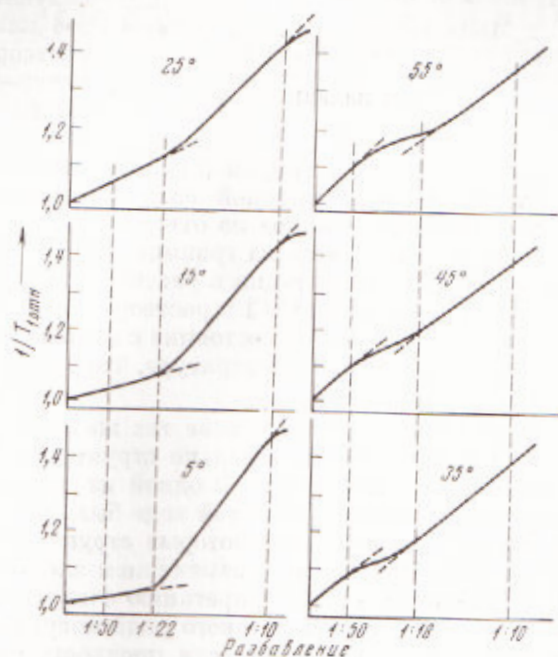


Рис. 1. Изотермы относительной скорости релаксации для системы NaCl — H<sub>2</sub>O

того, чтобы не загромождать график). Результаты измерения  $1/T_1$  при комнатной температуре совпадают с приведенными в работе (3).

В работах (4-6) по исследованию термодинамических свойств показано, что в области низких концентраций ( $10^{-2}$  —  $10^{-4}$  мол.) наблюдается уменьшение гидратационной способности солей с понижением температуры. При этом, согласно мнению авторов (4-6), существует температура, при которой соль из состояния отрицательно гидратируемой переходит в состояние положительно гидратируемой (7). К сожалению, методика эксперимента протонной релаксации

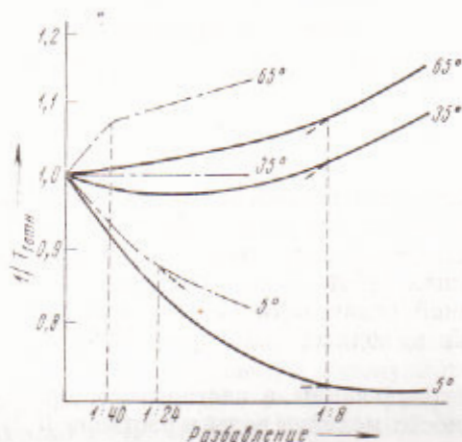


Рис. 2. Изотермы относительной скорости релаксации для систем  $KCl - H_2O$  (штрихпунктирная линия) и  $CsCl - H_2O$  (сплошная линия)

в настоящее время не позволяет изучать растворы столь низких концентраций, как в цитированной работе. Однако, как видно из рис. 1 и 2, даже в области сравнительно высоких концентраций соли (1—2 моля) наклон изотерм указывает на уменьшение гидратации при понижении температуры. Действительно, оказывается, что и в рассматриваемых случаях с понижением температуры слабо гидратируемым ионам становится все труднее разрушить собственную структуру воды и проявить свою индивидуальность. Особенно наглядно это иллюстрируется на примере раствора  $KCl$  (рис. 2). При температуре ниже  $35^\circ$  изотермы для системы  $KCl - H_2O$  имеют отрицательный наклон, что соответствует отрицательно гидратируемой соли, а выше  $35^\circ$  изотермы соответствуют положительно гидратируемой соли. Следовательно, при  $35^\circ$  эта соль ведет себя «индифферентно» по отношению к подвижности молекул воды в растворе, т. е. находится на границе положительной и отрицательной гидратации, причем гидратация в растворе не зависит от концентрации соли. Аналогично ведет себя  $CsCl$  в растворе, хотя переход из состояния с отрицательной гидратацией в состояние с положительной гидратацией происходит при более высокой температуре, что также коррелирует с данными работ (4-6).

Кроме сказанного, на основе тех же измерений можно сделать и ряд других наблюдений относительно структурных изменений растворов при варьировании температуры. В одной из наших работ (8) по исследованию протонной релаксации в чистой воде было показано, что в районе температур  $30-35^\circ$  замечаются некоторые структурные изменения воды, связанные, по всей видимости, с изменением электронной поляризации молекул  $H_2O$  (9). Если такую интерпретацию считать достоверной, то можно предположить, что изменения такого рода могут быть отражены и на гидратации ионов — в особенности если прочность гидратной оболочки не очень велика.

Из рис. 1 следует, что в области температур  $5-35^\circ$  замечается монотонная зависимость функции  $\frac{1}{T_1} / \left(\frac{1}{T_1}\right)_{H_2O}$  от разбавления, от бесконечного вплоть до разбавления 1 : 22, при более высоких температурах монотонность наблюдается до разбавления 1 : 50. Явление, замеченное в системе  $NaCl - H_2O$ , наблюдается и для систем  $KCl - H_2O$  и  $CsCl - H_2O$  (рис. 2). Правда, точки изменения монотонности отвечают другим разбавлениям, однако качественное изменение изотерм происходит также при температурах около  $35^\circ$ . В литературе (см., например, (1, 10)) имеются попытки ра-



счета гидратационных чисел ионов из формы изотерм для скорости протонной релаксации. Если применить рассуждения такого рода к нашим данным, то можно сделать по крайней мере два вывода: 1) гидратационные числа ионов меняются с температурой и при этом особое значение имеет температура 35°; 2) гидратационные числа ионов  $\text{Cl}^-$  в системах  $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CsCl} - \text{H}_2\text{O}$  разные, а это значит, что гидратационное число ионов одного типа зависит от природы партнера противоположного знака.

Таким образом, применение метода ядерной магнитной релаксации для растворов некоторых электролитов показало, что с увеличением температуры в интервале 5—65° гидратация усиливается и ионы с отрицательной гидратацией начинают гидратироваться положительно. Кроме того, показано, что структура раствора  $\text{KCl}$  при 35° не меняется с концентрацией. Сделано предположение, что гидратационные числа ионов меняются с температурой и что гидратационные свойства иона  $\text{Cl}^-$  зависят от природы катиона. Температура 35° связана со структурными изменениями в воде, что накладывает отпечаток на поведение некоторых ионов в растворе.

Ленинградский государственный университет  
им. А. А. Жданова

Поступило  
17 XI 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Лёше, Ядерная индукция, ИЛ, 1963. <sup>2</sup> Ю. В. Гуриков, ЖСХ, 5, 188 (1964). <sup>3</sup> В. И. Чижик, М. К. Хрипун, Сборн. Ядерный магнитный резонанс, в. 2, 93, Л., 1968. <sup>4</sup> Г. А. Крестов, В. К. Абросимов, ЖСХ, 5, № 4, 510 (1964). <sup>5</sup> Г. А. Крестов, В. К. Абросимов, ЖСХ, 8, № 5, 822 (1967). <sup>6</sup> В. К. Абросимов, Диссертация, Иваново, 1968. <sup>7</sup> О. Я. Самойлов, Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов, Изд. АН СССР, 1957. <sup>8</sup> А. Н. Воронович, Л. С. Лилич, М. К. Хрипун, Теоретич. и эксп. хим., 5, № 5, 714 (1969). <sup>9</sup> R. P. Marchi, H. Eyring, J. phys. Chem., 68, № 2, 221 (1964). <sup>10</sup> H. G. Hertz, Ber. Bunsenges. phys. Chem., 67, № 3, 311 (1963).