

Lantano, gadolinio ir liutecio jonø hidratacijos tyrimas chloridø tirpaluose ultragarsinës interferometrijos metodu

B.Voleiðienë, G.Miglinienë, A.Voleiðis

Prof.K.Barðausko ultragarso mokslo centras
Kauno technologijos universitetas

Åvadas

Nepaisant lantanoidø tirpalø chemijoje laimëjimø, akvajono hidratacinio ir koordinacinio skaiëiaus klausimas lig ðiol neiðspræstas. Tai sàlygoja ir netobuli tyrimo metodai, ir kita vertus, paëio tirpalø prigimties sudëtingumas. Hidrataciniai reiðkiniai svarbûs sprendþiant daugelá teoriniø ir praktiniø klausimø, susijusiø visø pirma su individualiø jonø prigimtimi tirpale. Susidomëjimas retaisiais elementais ir jø naudojimas nuolat didëja, ypatë atominëje fizikoje, radioteknikoje, metalurgijoje, biochemijoje.

Darbo tikslas - $LaCl_3$, $GdCl_3$ ir $LuCl_3$ tirpalø hidratacinio savybiø tyrimas. Ðios druskos pasirinktos dël to, kad lantanas, gadolinis ir liutecis vandeniniuose tirpaluose, netekæ iðoriniø elektronø, ágauna pastovià konfiguracijà $4f^0$, $4f^7$ ir $4f^{14}$ ir sudaro trivalentinius jonus Ln^{3+} , kai tuo tarpu kiti lantanoidai dël $4f$ -elektronø buvimo elektroniniame apvalkalëlyje sudaro dalinius kovalentinius ryðius, dël ko pasekoje trivalentis efektyvus krûvis sumapëja iki $(2,7+2,8)$.

Vandeniniuose tirpaluose lantanoidø jonai sudaro akvajonus $Ln(H_2O)_n^{3+}$. Diskutuotinas klausimas - n skaiëiaus reikðmë. Mes hidratacinius reiðkinius tyrinëjome naudodamiesi ultragarsiniais matavimais. Ultragarso greitis tirpaluose matuotas ultragarsiniu lazeriniu interferometru 0,001% tikslumu [1].

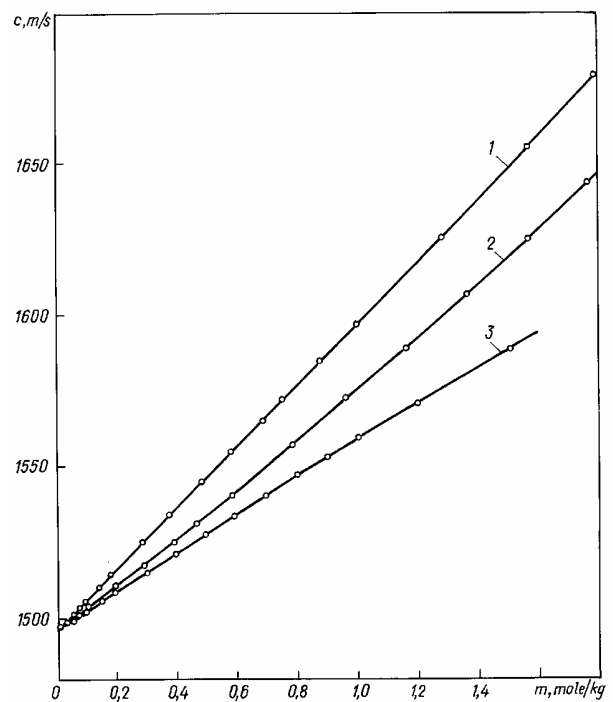
Eksperimentø rezultatai

1 pav. pavaizduotos $LaCl_3$, $GdCl_3$ ir $LuCl_3$ tirpalø koncentracinës ultragarso greiëio priklausomybës, esant temperatûrai 25,00°C. Kaip matyti, visos priklausomybës yra tiesinës, didþiausias greitis $LaCl_3$ tirpaluose. Ið ultragarso greiëio ir tankio reikðmiø apskaiëiuotas adiabatiniis spûdumas $\beta=1/\rho c^2$. Tirpalø tankis matuotas kapiliariniu piknometru 0,01% tikslumu, taip pat apskaiëiuotas pagal polinomà:

$$\rho = \rho_0 + A_1 m + A_2 m^{3/2} + A_3 m^2 + A_4 m^{5/2} + A_5 m^3, \quad (1)$$

ëia ρ_0 - tirpiklio tankis; m - koncentracija, iðreikðta moliais/1 kg tirpiklio, A_1+A_5 - empiriniai koeficientai. 1 lentelëje pateikiamos koeficientø A_i reikðmës.

Mûsø eksperimentiðkai nustatyto tankio reikðmiø paklaidos sutapo su apskaiëiuotomis pagal polinomà (1).



1 pav. Koncentracinës ultragarso greiëio priklausomybës: 1- $LaCl_3$, 2- $LuCl_3$, 3- $GdCl_3$

1 lentelë. Koeficientø A_i reikðmës (1) tyrinëtiems tirpalams

A_i	$LaCl_3$	$GdCl_3$	$LuCl_3$
A_1	2,224751	0,246545	0,270202
A_2	0,002423	-0,004738	-0,008345
A_3	-0,021341	-0,011443	-0,005401
A_4	0,005968	0,001628	-0,002486
A_5	-0,000893	-0,000419	0,000425

Hidratacijos dydis nustatomas pagal ðià formulæ:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \varphi_k^0 = Z_0 \cdot \sqrt{V_1} \beta_0, \quad (2)$$

èia ϕ_k^0 - tariamas molinis spûdumas, ekstrapoliuotas nulinei koncentracijai; Z_0 - vandens molekuliø skaièius pirminiuose hidratiniuose apvalkalèliuose, tariama, kad ðie nespûdûs, palyginant su laisvomis tirpiklio molekulėmis; \bar{V}_1^0 - parcialinis tirpiklio molinis tûris; β_0 - tirpiklio adiabatinis spûdumas.

Tariamas molinis spûdumas ir tariamas molinis tûris apskaièiuojami pagal ðias formules:

$$\phi_k = \frac{1000}{m\rho_0}(\beta - \beta_0) + \beta\phi_v, \quad (3)$$

$$\phi_v = \frac{1000}{m\rho\rho_0}(\rho_0 - \rho) + \frac{M_2}{\rho}, \quad (4)$$

èia ρ_0 , β_0 ir ρ , β - tankis ir spûdumas atitinkamai tirpiklio ir tirpalo, M_2 - elektrolito molekulinë masë, m - tirpalo koncentracija. Iðmatuotos ultragarso greièio ir tankio reikðmës, taip pat apskaièiuotos β , ϕ_k ir ϕ_v LaCl_3 , GdCl_3 ir LuCl_3 tirpalams pateikiamos 2-4 lentelëse.

Duomenø analizë ir iðvados

Elektrolitø tirpalø tariamas molinis tûris ϕ_v esant begaliniam praskiedimui ϕ_v^0 , lygus parcialiniam moliniui tûriui \bar{V}_2^0 . \bar{V}_2^0 iðreiðkia tirpalo tûrio pasikeitimà, kuris ávyksta, kai molis tirpinamas medþiagos ávedamas á

begaliniai praskiestà tirpalà. Kadangi joniniai radiusai lantanoidø eilëje kinta reguliariai, tiksliai nustatèius druskø tirpaluose \bar{V}_2^0 , gaunama informacija apie jonø ir tirpiklio sàveikà. Redlich ir Rosenfeld [2] nustatë teorinë ϕ_v iðraiðkà, kuri galioja praskiestiems tirpalams:

$$\phi_v = \phi_v^0 + KW^{3/2}c^{1/2}, \quad (5)$$

èia K - temperatûros, tirpiklio savybiø ir fundamentiniø konstanèiø funkcija, kai tirpiklis yra vanduo, esant temperatûrai 25°C, $K = 1,868$, W - valentinis faktorius, $3-1$ - valentiniam elektrolitams $KW^{3/2} = 27,44$. Taigi (5) lygtis ágauna ðà pavidalà:

$$\phi_v = \phi_v^0 + 27,44c^{1/2}. \quad (6)$$

Pagal ðià lygtà apskaièiavome ϕ_v praskiestiems tirpalams (iki koncentracijos $c=0,01$ mol/l) ir nustatëmë parcialiná moliná tûrà \bar{V}_2^0 tyrinëtoms druskoms. LaCl_3 tirpalui $\bar{V}_2^0=14,7$ cm³/moliui, GdCl_3 tirpalui $\bar{V}_2^0=13,3$ cm³/moliui, LuCl_3 tirpalui $\bar{V}_2^0=8,0$ cm³/moliui. \bar{V}_2^0 priklausomybë nuo lantanoidø joninio radiuso pavaizduota 2 pav.; kaip matyti, \bar{V}_2^0 kinta netiesiðkai. Tai galima bûtø paaiðkinti hidratacinio skaièiaus kitimu lantanoidø eilëje.

2 lentelë. LaCl_3 vandeniniø tirpalø akustiniai parametrai, $t=25,00^\circ\text{C}$

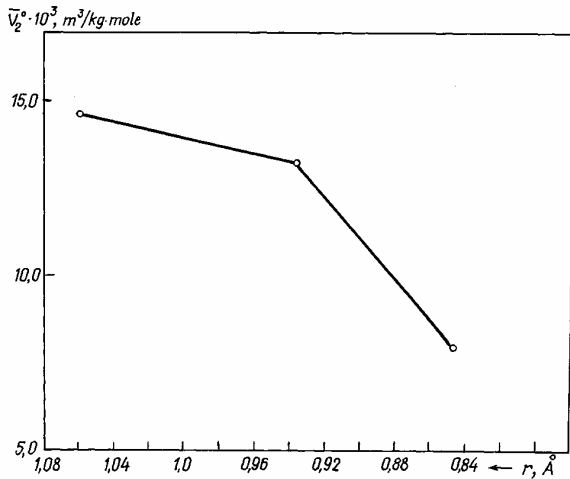
Koncentracij a m , mol/kg	Tankis ρ , kg/m³	Ultragarso greitis c , m/s	Adiabatinis spûdumas $\beta \cdot 10^{11}$, m²/N	Tariamas molinis tûris $\phi_v \cdot 10^3$, m³/kmol	Tariamas molinis spûdumas $\phi_k \cdot 10^{15}$, m⁵/N mol
Dist.vanduo	997,075	1496,66	44,7735		
0,098	999,278	1497,60	44,62	19,84	-155,7
0,0183	1001,18	1498,54	44,48	19,89	-156,5
0,0372	1005,42	1500,50	44,17	20,04	-154,2
0,0562	1009,67	1502,45	43,87	20,22	-152,6
0,0743	1013,71	1504,36	43,59	20,39	-151,8
0,0954	1018,41	1506,39	43,27	20,60	-149,6
0,1428	1028,91	1511,00	42,57	21,09	-146,3
0,1862	1038,46	1515,22	41,94	21,52	-143,8
0,2821	1059,37	1525,84	40,54	22,45	-142,1
0,3745	1079,27	1534,55	39,34	23,29	-136,3
0,4865	1103,07	1545,80	37,94	24,26	-131,8
0,5852	1123,76	1554,90	36,80	25,05	-127,4
0,6900	1145,45	1565,15	35,64	25,84	-123,7
0,7575	0059,27	1572,80	34,87	26,33	-122,0
0,8709	1182,22	1585,00	33,67	27,11	-118,8
0,9981	1207,61	1597,10	32,46	27,92	-114,7
1,2886	1264,14	1625,40	29,94	29,59	-106,6
1,5725	1317,53	1655,07	27,71	31,03	-100,3
1,8149	1361,75	1679,16	26,04	32,12	-95,2

3 lentelė. $GdCl_3$ vandeninio tirpalø akustiniai parametrai, $t=25,00^{\circ}C$

Koncentracija m , mol/kg	Tankis ρ , kg/m^3	Ultragarso greitis c , m/s	Adiabatiniis spūdomas $\beta \cdot 10^{11}$, m^2/N	Tariamas moliniis tūris $\varphi_V \cdot 10^3$, $m^3/kmol$	Tariamas moliniis spūdomas $\varphi_K \cdot 10^{15}$, $m^5/N \text{ mol}$
0,03812	1006,42	1499,20	44,21	17,56	-142,7
0,05718	1011,07	1500,50	43,93	17,90	-141,5
0,07828	1016,20	1501,91	43,62	18,22	-140,1
0,10038	1021,56	1503,12	43,32	18,54	-137,4
0,14666	1032,73	1506,21	42,68	19,11	-135,3
0,19497	1044,32	1509,20	42,04	19,66	-132,6
0,29834	1068,90	1515,65	40,72	20,68	-127,9
0,39399	1091,39	1521,77	39,56	21,52	-124,2
0,49608	1115,14	1527,79	38,42	22,32	-120,0
0,59015	1136,79	1533,78	37,39	23,00	-116,9
0,70809	1163,63	1540,76	36,20	23,79	-112,9
0,80549	1185,54	1547,40	35,23	24,39	-110,3
0,89829	1206,22	1553,41	34,35	24,94	-107,8
0,99720	1228,58	1559,76	33,45	25,50	-105,07
1,19878	1271,80	1571,27	31,85	26,53	-99,7
1,5004	1335,60	1588,54	29,67	27,93	-92,7

4 lentelė. $LuCl_3$ vandeninio tirpalø akustiniai parametrai, $t=25,00^{\circ}C$

Koncentracija m mol/kg	Tankis ρ , kg/m^3	Ultragarso greitis c , m/s	Adiabatiniis spūdomas $\beta \cdot 10^{11}$, m^2/N	Tariamas moliniis tūris $\varphi_V \cdot 10^3$, $m^3/kmol$	Tariamas moliniis spūdomas $\varphi_K \cdot 10^{15}$, $m^5/N \text{ mol}$
0,0950	1022,41	1503,86	43,25	13,55	-155,8
0,1956	1048,97	1510,53	41,78	14,52	-147,8
0,2914	1073,90	1517,56	40,43	15,75	-143,4
0,3925	1100,76	1525,02	39,06	14,88	-140,4
0,4660	1118,80	1530,85	38,14	17,29	-136,3
0,5886	1149,72	1540,93	36,64	18,46	-131,8
0,6926	1176,03	1548,64	35,46	18,86	-128,3
0,7847	1198,86	1556,97	34,41	19,54	-125,8
0,8986	1226,88	1566,35	33,22	20,24	-122,3
0,9562	1240,77	1572,82	32,58	20,73	-121,2
1,1554	1287,53	1589,43	30,74	22,68	-112,1
1,3862	1343,06	1606,12	28,86	23,08	-108,5
1,6102	1393,29	1624,65	27,19	24,79	-102,8
1,7982	1442,69	1643,47	25,66	22,73	-100,8
2,0429	1490,94	1660,81	24,32	26,07	-94,2



2 pav. \bar{V}_2^0 priklausomybė nuo La, Gd ir Lu joninio radiuso

Mažėjant joniniam radiusui nuo La iki Lu, paviršiaus krūvio tankis La-Gd-Lu eilėje didėja, ir tai turėtų sukelti retėjimą pėmės elementų jonų ir vandens molekulių, esančių aplink šiuos jonus, dipolių sąveikos padidėjimą, dėl ko didėja bendra joninė hidratacija. Tačiau, kaip matyti iš 5 lentelės, Z_0 kinta netiesiškai. Spėdingas ir bendraautorai [3-4] iškėlė hipotezę, kad didėjant lantanoidų eilės numeriui, keičiasi koordinacinis skaičius. Lantanui, ceriui ir neodimui koordinacinis skaičius didžiausias, lygus devyniems ir yra pastovus, o sunkiojame retėjime pėmės jonams (Tb-Lu) yra mažesnis vienetu. Nuo neodimo iki terbio (arba disprozio) egzistuoja pusiausvyra tarp dviejų akvakompleksų formų laipsniškai persiskirstant koordinaciniam skaičiui nuo didesnio lig mažesnio. Dėl koordinacinio skaičiaus kitimo lantanoidų eilėje galima paaiškinti nemonotonišką termodinaminio ir kinetinio parametrų priklausomybę La-Gd-Lu eilėje.

Mūsų nustatytas hidratacinis skaičius Z_0 apima bendrą molekulių skaičių, priklausantį tiek katijonui, tiek anijonui. Matuojant ultragarso greitą 1-100 MHz diapazone, ultragarso greičio dispersija LaCl_3 , GdCl_3 , LuCl_3 [1,5] tirpaluose nebuvo aptikta ir padaryta išvada, kad lantanoidų chloridų tirpaluose egzistuoja kompleksai su išorine koordinacine sfera. Tai patvirtina ir kitais metodais atlikti tyrimai, būtent, : magnetinės branduolinės relaksacijos ir rentgenografiniu metodais [6] nustatyti išoriniai kompleksai $\text{La}^{3+} \dots \text{Cl}^-$, atstumas tarp jonų $4,7 \cdot 10^{-10} \text{m}$, gadolinio kompleksai $\text{Gd}^{3+} \dots \text{Cl}^-$ atstumu $(4,8-5,0) \cdot 10^{-10} \text{m}$ [7] ir darbe [8] tyrinėti koncentruoti TbCl_3 , DyCl_3 , ErCl_3 , TmCl_3

ir LuCl_3 vandeniniai tirpalai ir nustatyta, kad aštuonios vandens molekulės yra vidinėje Lu^{3+} koordinacinėje sferoje, atstumas $\text{Lu}^{3+} \dots \text{H}_2\text{O}$ yra $1,338 \cdot 10^{-10} \text{m}$, o $\text{Lu}^{3+} \dots \text{Cl}^-$ atstumas joninėje poroje yra apie $4,8 \cdot 10^{-10} \text{m}$. Net koncentruotuose lantanoidų chloridų tirpaluose Cl^- ir Lu^{3+} jonai nesudaro kompleksų su vidine koordinacine sfera, bet didėjant koncentracijai, autorių [9] nuomone, gali būti pusiausvyra



kuri paslenka į dešinę koncentruotose tirpaluose.

Darbe [10] rentgenostruktūriniu metodu nustatyta, kad La^{3+} apsuptas trijų vandens molekulių atstumu $2,52 \cdot 10^{-10} \text{m}$ ir dar šešių atstumu $2,8 \cdot 10^{-10} \text{m}$, taigi katijonas La^{3+} apsuptas devynių vandens molekulių. Chlorido hidratacinis skaičius 3,9 nustatytas koncentruotose NdCl_3 tirpaluose, esant koncentracijai 2,85 M [11]. Tariant, kad toks Cl^- jono hidratacinis skaičius būtų ir praskiestuose LaCl_3 tirpaluose, mūsų nustatytas $Z_0=20,8$ tiksliai sutaptų su autorių [10] išvadomis.

Ilgą laiką buvo laikoma, kad Gd^{3+} vandeniniuose tirpaluose egzistuoja pusiausvyroje tarp $\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ ir $\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$. Tačiau iš spektrometrinio matavimo [12] pagal temperatūrinę priklausomybę buvo apskaičiuoti reakcijos



termodinaminiai parametrai: $\Delta G \approx -10 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta H \approx 1,3 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ir $\Delta S \approx 40 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$. Bendras hidratacinis skaičius Z_0 , apskaičiuotas pagal (2) formulę, pateikiamas 5 lentelėje.

5 lentelė ϕ_k^0 ir Z_0 , reikšmės

Elektrolitas	$\phi_k^0 \cdot 10^{15}, \text{m}^5/\text{N mol}$	Z_0
LaCl_3	-168	20,8
GdCl_3	-158	19,5
LuCl_3	-175	21,6

Be to, iš ultragarsinio matavimo nustatėme, kad Gd^{3+} hidratuojasi su mažesniu H_2O molekulių skaičiumi. Darbe [8] autoriai daro išvadą, kad nuo Tb^{3+} iki Lu^{3+} lantanoidų koordinacija yra aštuoni, šešios vandens molekulės ir du chloro jonai yra vidinėje koordinacinėje sferoje, trečias chloro jonas yra nesurištas su lantanoido jonu. Priimant tokią struktūrą, ir kad chlorido hidratacinis skaičius yra 3,9, bendras vandens molekulių skaičius apie liutecio joną esti 21,8, radome, kad LuCl_3 bendra hidratacija $Z_0=21,6$.

Taigi iš ultragarsinio matavimo nustatėme individualių lantanoidų jonų hidrataciją tirpaluose.

Literatūra

