

III grupės metalų nitratų vandeninių tirpalų makrosavybių analizė

D. Rutkūnienė*, B. Voleišienė**, G. Miglinienė**

Kauno technologijos universitetas

*Fizikos katedra

**Ultragarso mokslo centras, e. p.:ulab@tef.ktu.lt

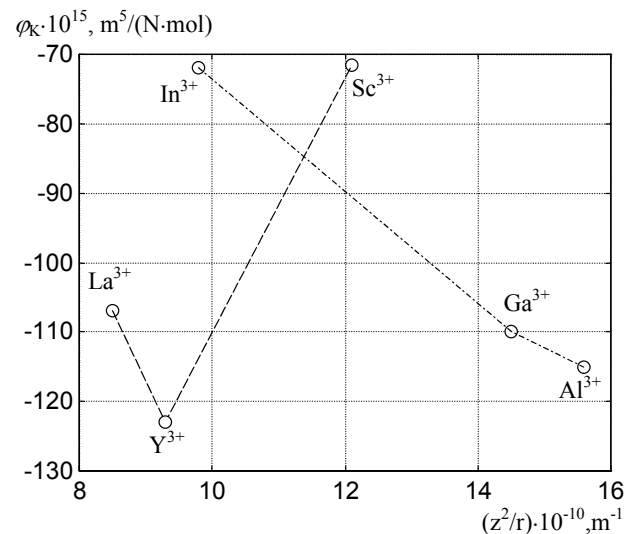
Įvadas

Nors tirpalų chemija yra pasiekusi nemažų laimėjimų, dėl nepakankamai tikslių tyrimo metodų, o svarbiausia – dėl tirpalų prigimties sudėtingumo ligi šiol neturime galutinio teorinio elektrolitų tirpalų struktūros modelio. Tirpalų sudarančių komponentų ir tirpalo savybių ryšiumi nustatyti plačiausiai buvo taikoma elektrostatinė teorija. Pastaruoju metu literatūroje reiškiamas nuomonė, kad elektrolitų tirpalų savybių neįmanoma nagrinėti, remiantis tik elektrostatinėmis jonų ir tirpiklio molekulių dipolių sąveikomis. Aktualiausia ir perspektyviausia kryptis, kuriant teorinį tirpalų pažinimo modelį, yra tirpalų savybių tyrimas priklausomai nuo ištirpintos medžiagos ir tirpiklio elektroninės struktūros.

Šiame darbe, remiantis atliktais ultragarso greičio c bei tirpalų tankio ρ matavimais, taip pat tariamojo molinio spūdumo φ_K ir tariamojo molinio tūrio φ_V skaičiavimais, paskelbtais darbuose [1-3] ir naujais $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ vandeninių tirpalų tyrimais, nagrinėjama katijonų elektroninės struktūros įtaka periodinės elementų sistemos III grupės metalų nitratų vandeninių tirpalų akustinėms ir tūrinėms savybėms.

Ekspimentinių tyrimų analizė

1 pav. pateikiama 0,4 mol/l koncentracijos trivalenčių metalų nitratų vandeninių tirpalų tariamojo molinio spūdumo φ_K priklausomybė nuo dydžio z^2/r (z – metalo valentingumas, r – katijono kristalografinis spindulys),



1 pav. 0,4 mol/l koncentracijos trivalenčių metalų nitratų vandeninių tirpalų tariamojo molinio spūdumo φ_K priklausomybė nuo dydžio z^2/r

apibūdinančio katijono ir vandens molekulių dipolių elektrostatinę sąveiką. Matome, kad priklausomybė nėra tiesinė, bet suskyla į atskiras atkarpas, atitinkančias periodinės sistemos III grupės metalų A ir B pogrupius. Taigi jonų sąveikos su tirpikliu negalima paaiškinti tik jonų elektrinio lauko sukeliama tirpiklio elektrostrikcija. Būtina atsižvelgti į elektroninę jonų struktūrą, turinčią įtakos tirpalo dalelių sąveikos pobūdžiui, lemiančiam tirpalų makrosavybes: tariamą molinį spūdumą φ_K ir parcialinį molinį spūdumą \bar{K}^0 bei tūrį \bar{V}^0 .

Tariamojo molinio spūdumo ribinė reikšmė φ_K^0 (esant begaliniam tirpalo praskiedimui) yra lygi ribinei parcialinio molinio spūdumo reikšmei \bar{K}^0 . \bar{K}^0 lygus elektrolito savojo spūdumo K_{el} ir tirpiklio, kuriame yra ištirpęs vienas molis elektrolito, spūdumo pokyčio ΔK sumai $\bar{K}^0 = K_{el} + \Delta K$. Kadangi elektrolitas laikomas nespūdžiu, todėl $\varphi_K^0 = \bar{K}^0 \approx \Delta K$. Taigi φ_K^0 atspindi tirpiklio spūdumo pakitimus dėl tirpiklio sąveikos su elektrolitu. Kaip teigiama darbe [1], veikiant anijonui NO_3^- , vandens spūdumas beveik nekinta, todėl galima tarti, kad elektrolito parcialinį molinį spūdumą \bar{K}^0 lemia katijonų sąveika su tirpiklio molekulėmis.

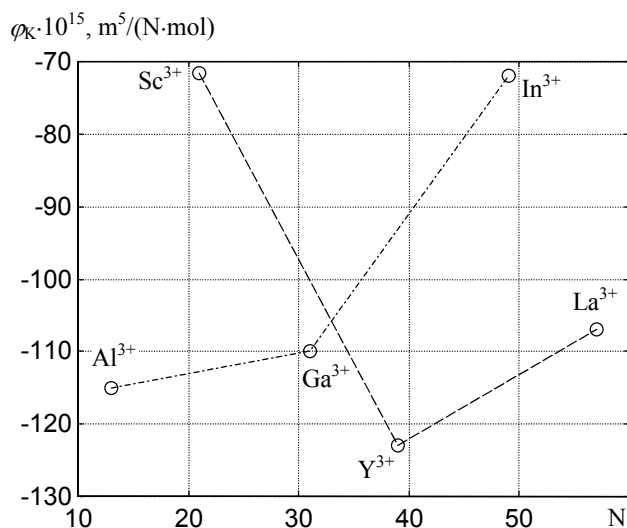
Kaip žinoma, ribinė tariamo molinio tūrio reikšmė φ_V^0 lygi elektrolito parcialiniam moliniam tūriui tirpale \bar{V}^0 , kuris išreiškiamas sąryšiu $\bar{V}^0 = V_S + \Delta V$, kur V_S – savasis jonų tūris tirpale, ΔV – tirpiklio, kuriame yra ištirpęs vienas molis elektrolito, tūrio pokytis, apibūdinantis jonų sąveiką su tirpiklio molekulėmis. ΔV nustati būtina žinoti savąjį jonų tūrį tirpale V_S . Jono savasis tūris nustatytas remiantis Gliukaufu metodu [4], laikant, kad joną tirpale gaubia tuštumos sluoksnis, kurio storis $a = 0.55 \cdot 10^{-10} \text{m}$. Taigi jono savasis tūris tirpale $V_S = 4/3\pi(r+a)^3$; čia r – kristalografinis jono spindulys. Jonų savasis tūris vienam moliui elektrolito $V_{SM} = N \cdot V_S$, kur N – Avogadro skaičius.

Katijonų parcialinis tūris $\bar{V}_{\text{Me}^{3+}}^0$ III grupės metalų nitratų $\text{Me}(\text{NO}_3)_3$ vandeniniuose tirpaluose nustatytas remiantis adityvumo taisykle

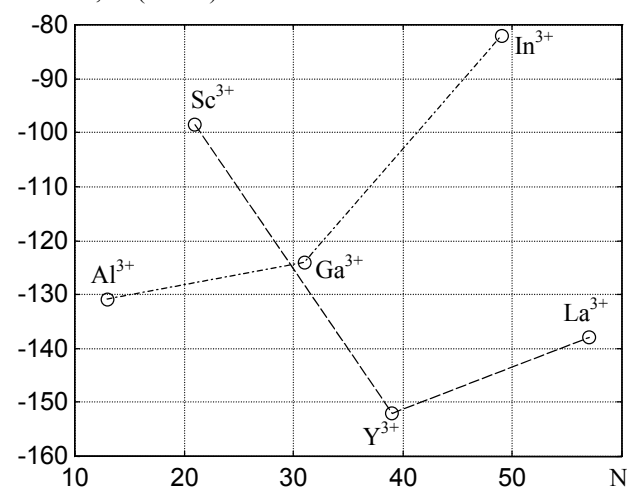
$$\varphi_{V^0} = \bar{V}_{\text{Me}(\text{NO}_3)_3}^0 = \bar{V}_{\text{Me}^{3+}}^0 + 3\bar{V}_{\text{NO}_3^-}^0,$$

$$\bar{V}_{\text{NO}_3^-}^0 = 31.47 \text{cm}^3/\text{mol} \quad [5].$$

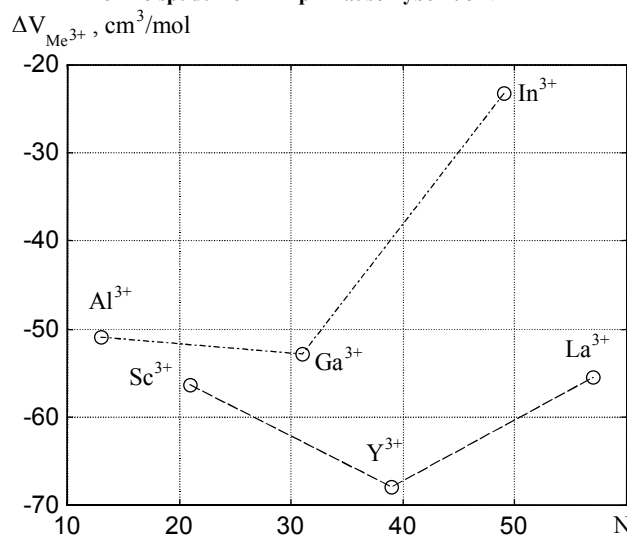
Apskaičiavus katijonų savąjį tūrį Gliukaufu metodu, nustatyti tirpiklio tūrio pokyčiai $\Delta V_{\text{Me}^{3+}}$, sąlygoti katijonų sąveikos su vandens molekulėmis $\Delta V_{\text{Me}^{3+}} = \Delta V_{\text{Me}^{3+}} - V_{\text{SMe}^{3+}}$.



2 pav. 0,4 mol/l koncentracijos trivalenčių metalų nitratų vandeninių tirpalų tariamojo molinio spūdomo φ_K priklausomybė nuo N $\bar{K}^0 \cdot 10^{15}, m^5/(N \cdot mol)$



3 pav. Trivalenčių metalų nitratų vandeninių tirpalų parcialinio molinio spūdomo \bar{K}^0 priklausomybė nuo N



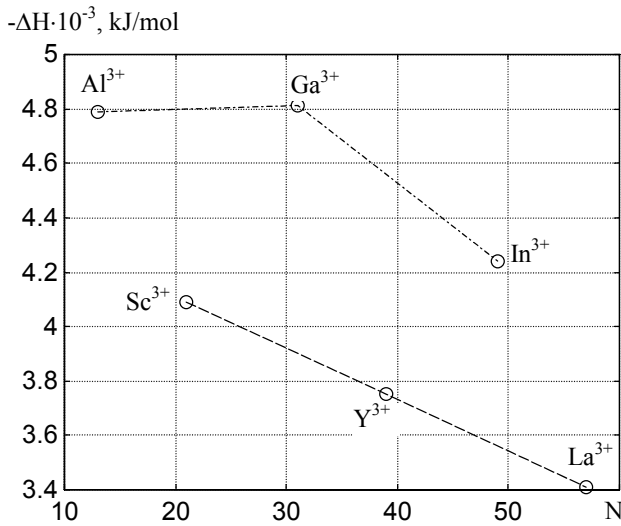
4 pav. Vandens tūrio pokyčio $\Delta V_{Me^{3+}}$, veikiant katijonams Me^{3+} , priklausomybė nuo N

Katijonų prigimties ir aptartų tirpalų makrosavybių tarpusavio ryšiui nustatyti, nagrinėtos elektrolito tariamo spūdomo φ_K , elektrolito parcialinio molinio spūdomo tirpale \bar{K}^0 ir vandens tūrio pokyčio $\Delta V_{Me^{3+}}$, veikiant katijonui Me^{3+} priklausomybės nuo metalo eilės numerio periodinėje elementų sistemoje N. Rezultatai pateikiami 2-4 paveiksluose.

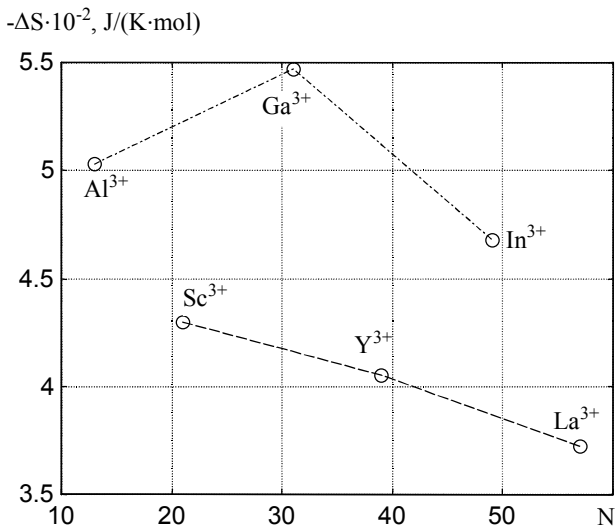
Matome, kad kiekvienos nagrinėtos savybės atskirus taškus galima sujungti linijomis, atitinkančiomis periodinės elementų sistemos III grupės metalų A ir B pogrupius. Šių linijų nesutapimas rodo skirtingą pogrupių katijonų poveikį tirpalų savybėms, o kreivių nehomogeniškumas – katijonų poveikio individualumą.

Nustatant ryšio tarp katijonų prigimties ir elektrolitų tirpalų makrosavybių, svarbūs yra tie parametrai, nuo kurių priklauso vandens molekulių, esančių katijono įtakos sferoje skaičius, katijono sąveikos su vandens molekulėmis energija, katijono ir vandens ryšio pobūdis ir katijono polarizacinės savybės. Katijonas ir vandens ryšio pobūdis priklauso nuo to, kokia yra katijono giminingumo elektronui energija. Nagrinėtų trivalenčių katijonų energijų palyginimas parodė, kad visi III grupės metalų katijonai prisijungia elektroną kur kas energingiau negu jonus H_3O^+ [6]. Todėl galima teigti, kad, vykstant katijonų hidratacijai, dalis elektronų perteka iš vandens molekulių į katijonų, o susidarantys ryšiai turi iš dalies išreikšti kovalentinį pobūdį. Apie sąveikas tarp katijono ir vandens molekulių laipsnį galima spręsti iš katijono hidratacijos entalpijos ΔH ir entropijos ΔS , o apie katijono sukeltą vandens polarizaciją – pagal elemento trijų jonizacijos potencialų sumą ΣI [6]. Dydžių φ_K , \bar{K}^0 ir $\Delta V_{Me^{3+}}$ priklausomybių nuo atomo eilės numerio N periodinėje elementų sistemoje palyginimas su ΔH , ΔS bei ΣI kitimu, kintant N (2-7 pav.), parodė, kad tiek tariamojo molinio spūdomo φ_K , parcialinio molinio spūdomo \bar{K}^0 ir vandens tūrio pokyčio $\Delta V_{Me^{3+}}$, veikiant katijonui, dydis priklauso nuo katijono sąveikos su vandens molekulėmis intensyvumo, kuriam įtakos turi elektroninė katijono konfigūracija.

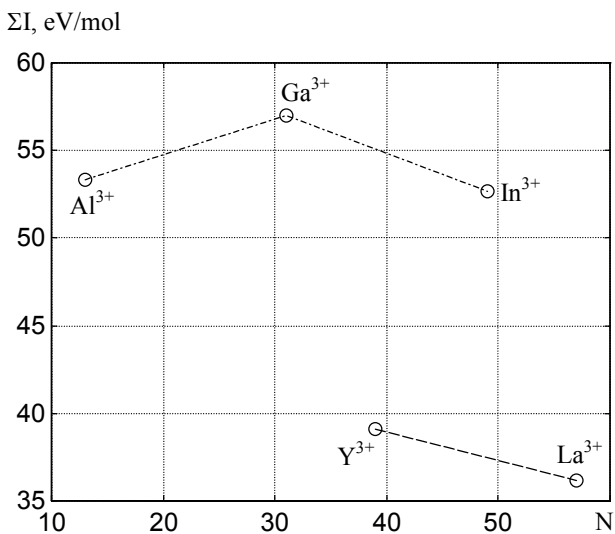
Nagrinėtus trivalenčius katijonus galima suskirstyti į “18 elektronų” konfigūracijos katijonus (Ga^{3+} , In^{3+}) ir inertinių dujų konfigūracijos katijonus (Al^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+}). Pirmos ir antros išorinių orbitalių, užpildytų elektronais, skirtumai pagal tipus nulemia jų ir katijonų gebėjimą poliarizuotis. Katijonai su išoriniu p^6 polygmeniu vidutiniškai mažiau poliarizuojasi, negu katijonai su d^{10} polygmeniu. Taip pat išorinių katijonų polygmenių struktūra iš dalies lemia ir katijonų giminingumo elektronams energiją. Ši energija didesnė Ga^{3+} ir In^{3+} katijonams, negu Sc^{3+} , Y^{3+} ir La^{3+} . Apskritai “18 elektronų” konfigūracijos katijonai energingiau prisijungia vandens molekules, sudarydami stabilesnius akvakompleksus su stipresniu kovalentiniu ryšiu negu inertinių dujų elektronų konfigūracijos katijonai. Sąveikos pobūdžiui turi įtakos ir neužpildytų elektroninių lygių išsidėstymas. Katijonai su tankiau išsidėščiusiais neužpildytais elektroniniais lygmenimis (Y^{3+} ir La^{3+}) gali sąveikauti su didesniu ligandų skaičiumi (donorinė-akceptorinė sąveika), negu katijonai, kurių neužpildyti



5 pav. Katijono hidratacijos entalpijos kitimas



6 pav. Katijono hidratacijos entropijos kitimas



7 pav. Elemento trijų jonizacijos potencialų sumos kitimas

lygmenys išsidėstę rečiau (Al³⁺, Ga³⁺, In³⁺). Tai nulemia koordinacinio skaičiaus dydį Al³⁺, In³⁺ ir Ga³⁺ - 6, Y³⁺ - 8, La³⁺ - 9 [6].

Katijonų elektroninės struktūros ypatumai turi įtakos nagrinėtoms elektrolitų tirpalų makrosavybėms. Kaip matome 3 ir 4 paveiksluose, skiriasi katijonų parcialinio molinio spūdomo \bar{K}^0 ir vandens tūrio pokyčių $\Delta V_{Me^{3+}}$ kitimas pagal periodinės elementų sistemos eilės numerį N III A ir B pogrupio katijonams. Kadangi A pogrupio katijonams sąveikaujant su vandeniu, elektronai pereina į neužpildytas hibridines d²sp³ orbitales, koordinacinis skaičius visiems katijonams vienodas, o individualias katijonų savybes pogrupyje lemia branduolio ekrano tipas. s- ir p- elektronai, pereinantys iš vandens molekulių į Ga³⁺ ir In³⁺ katijonus, prasiskverbia giliau į galį negu į indį, nes galio elektroninis sluoksnis 3s²3p⁶d¹⁰, turintis kainosimetrinį polygmenį 3d¹⁰, mažiau ekranuoja branduolį negu indžio ekranas 4s²4p⁶4d¹⁰, kuris neturi kainosimetrinio polygmenio. Todėl katijono giminingumo elektronui energija, pereinant nuo Ga³⁺ prie In³⁺, mažėja ir nulemia hidratacijos energijos, tariamojo molinio spūdomo

φ_K , parcialinio molinio spūdomo \bar{K}^0 bei vandens tūrio pokyčių $\Delta V_{Me^{3+}}$ kitimą didėjant eilės numeriui N (2-5

pav). Pagal Al³⁺ jonizacijos potencialą (7 pav.) φ_K , \bar{K}^0 ir $\Delta V_{Me^{3+}}$ reikšmės turėtų būti didesnės (2, 3 ir 4 pav.). Tai galima paaiškinti tuo, kad "18 elektronų" konfigūracijos katijonai Ga³⁺ ir In³⁺ stipriau poliarizuojasi ir sudaro su vandeniu stipresnius kovalentinius ryšius negu inertinių dujų elektronų konfigūracijos katijonas Al³⁺. Todėl daugiau elektronų perteka iš vandens į Ga³⁺ ir In³⁺ katijonus ir vanduo labiau poliarizuojamas. Dėl šių priežasčių susidaro katijonų išorinės sferos asociatai, turintys didesnę savąjį tūrį, todėl vandens įtaka į tirpalo spūdomo ir tūrio pokyčiams yra teigiama. Tai lemia, kad katijonų Ga³⁺ ir In³⁺ parcialiniai moliniai spūdomai \bar{K}^0 ir vandens tūrio pokyčiai $\Delta V_{Me^{3+}}$, sukelti šių katijonų, yra didesni negu Al³⁺ katijono (2-4 pav.). Manoma, kad mažesnę Y³⁺ ir La³⁺ parcialinį molinį spūdomą \bar{K}^0 ir vandens tūrio pokyčius $\Delta V_{Me^{3+}}$, sukeltus šių katijonų,

palyginus su katijonų Ga³⁺ ir In³⁺ \bar{K}^0 ir $\Delta V_{Me^{3+}}$, taip pat nulemia tai, kad Y³⁺ ir La³⁺ katijonų išorinis polygmenis np⁶ mažiau poliarizuojasi ir sukelia mažesnę vandens poliarizaciją negu išorinis Ga³⁺ ir In³⁺ polygmenis nd¹⁰. Nors katijonų Sc³⁺, Y³⁺ ir La³⁺ hidratacijos entalpija ir entropija kinta monotoniškai (5, 6 pav.), taškas, atitinkantis katijoną Sc³⁺, išsiskiria φ_K , \bar{K}^0 ir $\Delta V_{Me^{3+}}$ priklausomybėse nuo N III grupės B pogrupio katijonams. Tai galima paaiškinti tuo, kad dėl neužpildyto Sc³⁺ elektroninio lygmens 3d¹⁰ pagilėjimo padidėja vandens poliarizacija, o tai turi įtakos parcialiniam moliniam spūdomui \bar{K}^0 ir vandens tūrio pokyčiui $\Delta V_{Me^{3+}}$, sukeltam Sc³⁺ padidėjimo [6]. Šį padidėjimą taip pat gali sukelti ir koordinacinio skaičiaus sumažėjimas (Sc³⁺ - 6,

Y^{3+} - 8, La^{3+} - 9). Katijono energijos giminingumo elektronui energijos mažėjimas, pereinant nuo Y^{3+} , lemia šių katijonų hidratacijos energijos, parcialinio molinio spūdomo \bar{K}^0 ir tūrio pokyčio $\Delta V_{Me^{3+}}$ pokyčius (3-5 pav.).

Išvados

III grupės metalų nitratų vandeninių tirpalų makrosavybes lemia individuali katijonų cheminė prigimtis:

1. III A grupės katijonų koordinacinis skaičius vienodas ir lygus 6, bet "18 elektronų" konfigūracijos katijonai Ga^{3+} ir In^{3+} hidratuojasi energingiau ir sudaro stabilesnius akvokompleksus, cheminis ryšys $M^{3+}-OH_2$ labiau kovalentinis negu inertinių dujų elektronų konfigūracijos katijono Al^{3+} , šias savybes pogrupyje lemia branduolio ekranas tipas.
2. III B grupės katijonų koordinacinis skaičius didėja nuo skandžio link lantano: Sc^{3+} - 6, Y^{3+} -8, La^{3+} -9, mažėja katijono ir vandens molekulių sąveika, cheminis ryšys yra silpnai kovalentinis, šie tirpalai silpnai hidrolizuoja. Y^{3+} ir La^{3+} mažesnius parcialinius molinius spūdomus \bar{K}^0 ir vandens tūrio pokyčius $\Delta V_{Me^{3+}}$ (2-4 pav.) lemia tai, kad šių katijonų su išoriniu polygmeniu np^6 geba poliarizuoti yra mažesnė negu Sc^{3+} , turinčio vakantinių 3d- polygmeniu orbitalių, dėl kurių įtakos padidėja vandens poliarizacija.

Literatūra

1. **Илгунас В., Руткунене Д.** Исследование парциальных мольных сжимаемостей ионов в водных растворах многовалентных электролитов. Акустический журнал, т.31, вып.1. 1985. С.58-61.
2. Исследование структурных свойств растворов солей 3-ей группы периодической системы элементов акустическим методом в широком температурном диапазоне (отчет о научно исследовательской работе, КПИ, Гос.рег.№.1860069989), 1988.
3. **Миглиненė Г., Вольшиенė В.** Acoustical and volumetric properties of aqueous solutions of yttrium and lanthanum nitrates// Chemija Vilnius: Academia, 1999 (spaudoje).
4. **Glueckauf E.** Molar volumes of ions. – Trans.Far.Soc., 1965. Vol.61. P.914-921.
5. **Čeleda J.** Über die Ermittlung der Komplexbildung I wässrigen Lösungen aus deren Dichte. – Sb.Vys.Školy Chem. –techn.v.Praze, Anorg.technol., 1964, No5. P.17-96.
6. **Латышева В. А.** Водно-солевые растворы: Системный подход. Изд-во С.-Петербургского у-та. С.Петербург. 1998, 344 с.

D. Rutkūnienė, B. Voleišienė, G. Miglinienė

Analysis of macroproperties of aqueous solutions of III group metal nitrates

Summary

Partial molal compressibilities and volumes of aqueous solutions of third group metal nitrates at increasing the metal atomic numbers are analysed. The comparison of experimental results revealed the influence of an acceptor-donor interaction between cation and solvent molecules on these properties.