

Skandžio šeimos elementų druskų vandeninių tirpalų akustinės savybės

G. Miglinienė, B. Voleišienė, A. Voleišis

Kauno technologijos universitetas

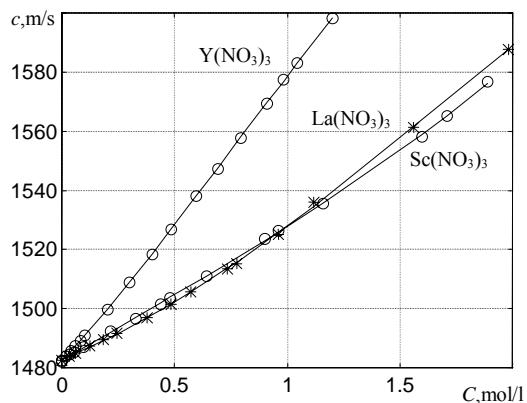
Ultragarso mokslo centras,

El. p.: ulab@tef.ktu.lt

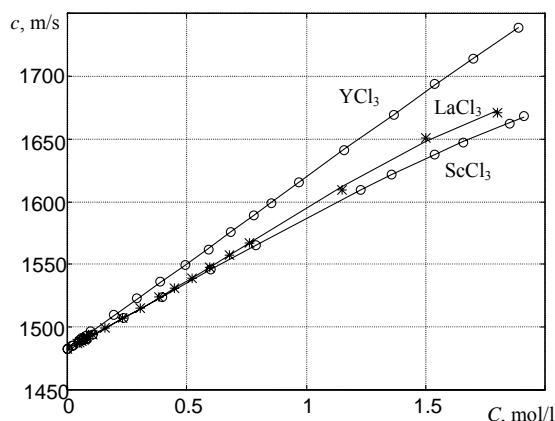
Darbo tikslas – nustatyti tirpalų fizikinius, cheminius parametrus iš akustinių tiriamos medžiagos charakteristikų priklausomybių. Tyrinėta, kokią įtaką šioms savybėms turi elemento elektroninė konfigūracija, esant tam pačiam anijonui. Skandis, itris ir lantanas priklauso IIIB elementų grupei, jų išorinių elektronų konfigūracija yra tokia: Sc – $3d^1 4s^2$, Y – $4d^1 5s^2$ ir La – $5d^1 6s^2$. Elektroninės struktūros ypatumai reiškiasi ir tirpaluose, o tai atspindi tokios tirpalo makrosavybės, kaip ultragarso greitis bei adiabatinis spūdimas. Ultragarso greitis tiriamuose tirpaluose buvo matuotas dviem metodais – interferometriniu ir impulsiniu [1, 2]. Kiekvienas jų turi savų privalumų ir trūkumų. Interferometriniu yra žymiai tikslesnis, gaunama absoliutinė ultragarso greičio reikšmė, grindžiama He-Ne lazerio bangos ilgio stabilumu; tačiau preciziškas metodas nėra itin patogus eksperimentinėje praktikoje. Impulsiniu metodu matavimai atliekami greitai, ir šiems eksperimentams pakankamu tikslumu, bet, norint iš išmatuoto impulso sklidimo laiko gauti ultragarso greičio reikšmes, būtina etaloninėje terpėje atlikti kalibravimo procedūrą, kuria randamas efektyvusis akustinio kelio ilgis. Praktiniuose eksperimentuose ultragarso greičio neapibrėžtis interferometriniuose matavimuose neviršijo ± 5 cm/s, impulsiniuose $\pm(10\div 20)$ cm/s.

Ultragarso greitis $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, LaCl_3 ir $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ tirpaluose matuotas ultragarsiniu lazeriniu interferometru $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$, ScCl_3 ir YCl_3 tirpaluose – impulsiniu metodu. Tirpalų tankis matuotas kapiliariniu piknometru 0,01% tikslumu. Tirpalai ruošti iš MERCK firmos druskų, sveriant analitinėmis svarstyklėmis $\pm 0,01$ mg tikslumu, ir bidistiliato. Sc^{3+} , Y^{3+} ir La^{3+} koncentracija tirpaluose nustatyta kompleksometriniu metodu, nustatymo neapibrėžtis 1%.

1 pav. pavaizduotos $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ ir $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ vandeninių tirpalų, o 2 pav. – ScCl_3 , YCl_3 ir LaCl_3 vandeninių tirpalų koncentracinės ultragarso greičio priklausomybės, esant temperatūrai 20°C . Kaip matyti, ultragarso greitis $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ ir YCl_3 tirpaluose, esant tai pačiai koncentracijai ir temperatūrai, yra žymiai didesnis negu skandžio ir lantano nitratų bei chloridų tirpaluose. Koncentracinę ultragarso greičio priklausomybę lemia daug faktorių; vienas jų – medžiagos molekulinė masė. Dažniausiai, didėjant molekulinei masei, ultragarso greitis didėja. Tačiau mūsų atveju taip nėra: $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ molekulinė masė yra mažiausia, o ultragarso greitis labai artimas $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ tirpalų atvejui, nors $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ molekulinė masė yra didžiausia. Taip pat yra ir chloridų tirpaluose. Kadangi elementų valentingumas ir anijonas yra tas pats, tai ultragarso greičių skirtumą turėtų nusakyti visuma tarp molekulinę sąveikų tarp katijono, anijono ir tirpiklio molekulių. Kaip žinoma, ultragarso greitis yra tirpalo



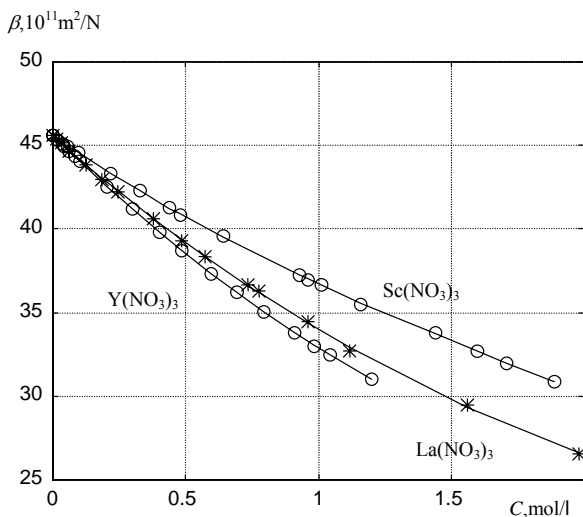
1 pav. Koncentracinės ultragarso greičio priklausomybės $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, ir $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ tirpaluose



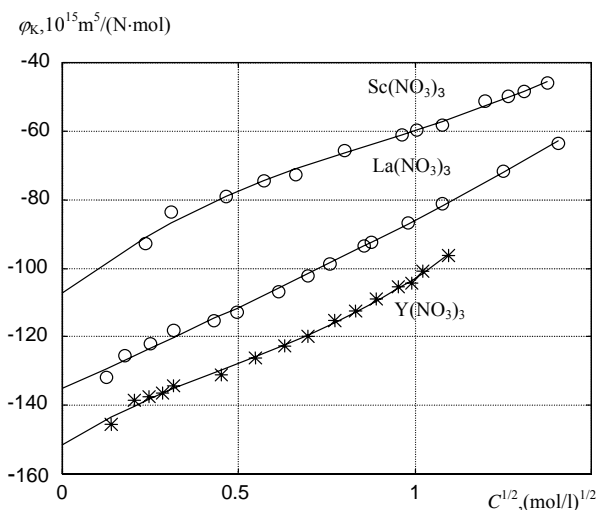
2 pav. Koncentracinės ultragarso greičio priklausomybės YCl_3 , LaCl_3 , ir ScCl_3 tirpaluose

tankio ir adiabatinio spūdimas funkcija $c=(\rho\beta_{\text{ad}})^{-1/2}$. Tyrinėtų tirpalų koncentracinės adiabatinio spūdimas priklausomybės pateiktos 3 ir 4 pav. Matome, kad $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ atveju, didėjant koncentracijai, β_{ad} kinta mažiausiai, taigi vienas iš parametru, nusakančių katijono ir tirpiklio sąveiką, yra adiabatinis spūdimas. Katijonai su artimiausiomis vandens molekulėmis sudaro akvakompleksus. Ši sąveika aiškinama tuo, kad metalų katijonai pritraukia vandens deguonies nepadalytą elektronų porą, o kartu poliarizuoja O-H ryšio elektronų porą, pritraukdami arčiau deguonies vandens molekulėje vandenilio atomus, padarydami labiau joniškus.

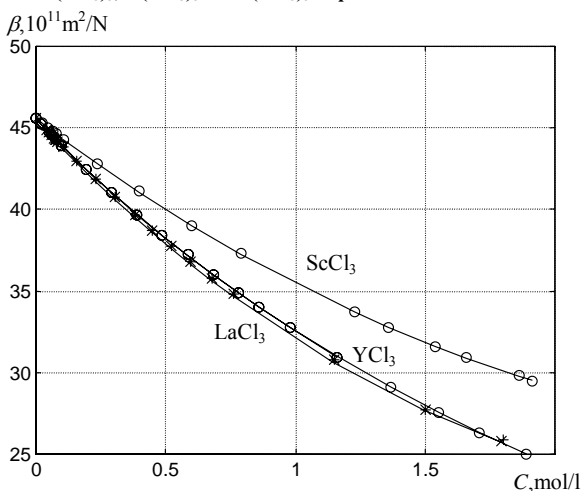
Metallų katijonai iš prijungtų vandens molekulių stumia vandenilio jonus. Su anijonais artimiausios vandens molekulės susijusios vandenilniais ryšiais. Vandens molekulės akvakomplekse nepertraukiamai mainosi su išorinėmis vandens molekulėmis.



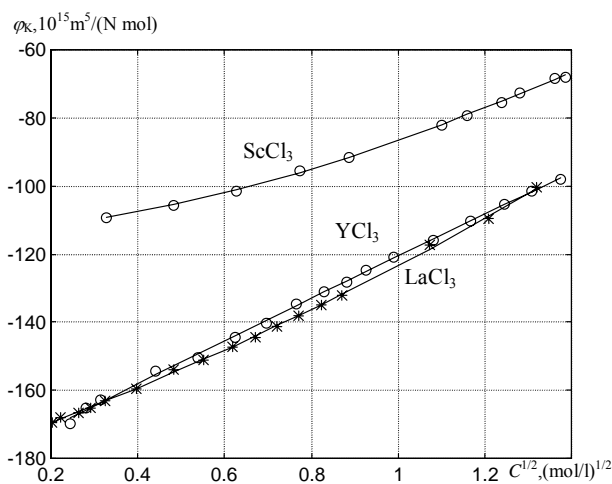
3 pav. Adiabatinio spūdomo koncentracinės priklausomybės Sc(NO₃)₃, Y(NO₃)₃ ir La(NO₃)₃ tirpaluose



5 pav. Koncentracinė tariamo molinio spūdomo priklausomybės Sc(NO₃)₃, Y(NO₃)₃ ir La(NO₃)₃ tirpaluose



4 pav. Adiabatinio spūdomo koncentracinės priklausomybės ScCl₃, YCl₃ ir LaCl₃ tirpaluose



6 pav. Koncentracinės tariamo molinio spūdomo priklausomybės ScCl₃, YCl₃ ir LaCl₃ tirpaluose

Viena iš elektrolito tirpalo charakteristikų yra tariamas molinis spūdomas φ_K . Koncentracinės φ_K priklausomybės atspindi tirpalo molines savybes, tai yra vandens spūdomo pakitimą, pridėjus į jį vieną molį elektrolito. Tyrinėtų tirpalų φ_K eksperimentiniai duomenys aprašomi polinomu:

$$\varphi_K = a + bC^{1/2} + dC + eC^{3/2} \quad (1)$$

Koeficientų reikšmės pateikiamos 1 lentelėje.

5 ir 6 pav. pateikiamos tyrinėtų tirpalų tariamo molinio spūdomo koncentracinės priklausomybės; φ_K priklausomybės nuo $C^{1/2}$ yra tiesinės tik praskiestiems tirpalams.

1 lentelė. Polinomo (1) koeficientų reikšmės

Tirpalai	a·10 ¹⁵ , m ⁵ /N·mol	b·10 ¹⁵ , m ⁵ ·l ^{1/2} /N·mol ^{3/2}	d·10 ¹⁵ , m ⁵ ·l/N·mol ²	e·10 ¹⁵ , m ⁵ ·l ^{3/2} /N·mol ^{5/2}
Sc(NO ₃) ₃	-98.61	56.63	-46.07	34.03
Y(NO ₃) ₃	-151.65	65.18	-52.19	35.72
La(NO ₃) ₃	-138.38	73.10	-53.64	33.20
ScCl ₃	-113.44	4.53	26.21	-4.01
YCl ₃	-183.89	65.19	-2.05	0.19
LaCl ₃	-179.04	46.05	7.87	1.61

Didėjant koncentracijai, ši priklausomybė tampa netiesine dėl tirpaluose vykstančių struktūrinių reiškinių.

Tariamas molinis spūdomas, esant begaliniam praskiedimui φ_K^0 , ir parcialinis molinis spūdomas \bar{K}_2^0 yra tuo pačiu metu funkcija elektrolito spūdomo tirpale $\bar{K}_{Me^{3+}}^0$ ir tų tirpiklio spūdomo pakitimų ΔK , kurie įvyksta, kai jame ištirpintas vienas molis elektrolito (2):

$$\varphi_K^0 = \bar{K}_2^0 = \bar{K}_{Me^{3+}} + \Delta K \quad (2)$$

Kadangi $\overline{K}_{Me^{3+}}$ yra labai nežymus, tai $\varphi_K^0 \approx \Delta K$. Taigi φ_K^0 turi atspindėti tuos vandens spūdumo pokyčius, kurie įvyksta jam sąveikaujant su elektrolito jonais. Mūsų tyrinėtų tirpalų atveju anijonų įtaka ta pati, tai φ_K^0 atspindi tik katijonų sąveiką su artimiausiomis vandens molekulėmis. IIIB grupės elementų joniniai spinduliai didėja nuo skandžio lantano link: 0,68 Å (Sc^{3+}), 1,01 Å (Y^{3+}), 1,22 Å (La^{3+}). Pagal elektrostatinę tirpalų teoriją skandis sukuria stipriausią elektrostatinį lauką ir labiausiai poliarizuoja artimiausias vandens molekules, taigi ir φ_K priklausomybė grupėje turėtų būti tiesinė. Tyrinėtų nitratų vandeninių tariamo molinio spūdumo φ_K priklausomybė nuo dydžio z^2/r (z - metalo valentingumas, r - katijono kristalografinis spindulys), charakterizuojančio katijono ir vandens molekulių dipolių elektrostatinę sąveiką, nėra tiesinė, taigi jonų sąveikos su tirpikliu negalima paaiškinti tik jonų elektrinio lauko sukeliama tirpiklio elektrostrikcija. Tariamo molinio spūdumo φ_K ir elektrolito parcialinio molinio spūdumo tirpale \overline{K}_2^0 priklausomybės nuo metalo eilės numerio N periodinėje elementų sistemoje taip pat yra netiesinės [3]. Šioms savybėms svarbią įtaką turi individuali katijonų cheminė prigimtis. Kompleksadario lauko stiprumas priklauso nuo joninio potencialo, elektroninės struktūros ir poliarizuojančių savybių.

Katijono-vandens ryšio pobūdis priklauso nuo to, kokia yra katijono giminingumo elektronui energija. Visi III grupės metalų katijonai prisijungia elektroną žymiai energingiau negu jonus H_3O [4], todėl galima teigti, kad susidarantieji ryšiai turi ryškoka kovalentinį pobūdį. Sąveikos pobūdžiui turi įtakos išorinių polygmenių išsidėstymas. Y^{3+} ir La^{3+} mažesnius parcialinius molinius spūdumus \overline{K}_2^0 nulemia tai, kad šių katijonų su išoriniu polygmeniu np^6 geba poliarizuoti yra mažesnė negu Sc^{3+} , turinčio vakantinių sd -polygmenių orbitalių, dėl kurių įtakos žymiai padidėja vandens poliarizacija. Grupėje koordinacinis skaičius didėja nuo skandžio lantano link: Sc^{3+} - 6, Y^{3+} - 8, La^{3+} - 9 [5], mažėja katijono-vandens molekulių sąveika. Skandžio mažiausiu koordinaciniu skaičiumi galima paaiškinti jo nitratų ir chloridų tirpalų didesnę adiabatinių spūdumą (3, 4 pav.). Katijonai su tankiau išsidėčiusiais neužpildytis elektroniniais polygmenimis Y^{3+} ir La^{3+} gali sąveikauti su didesniu ligandų skaičiumi (donorinė - akceptorinė sąveika), sudarydami išorinės sferos asociatus.

Elektrolitų druskų vandeninių tirpalų atveju viena iš svarbiausių jono-tirpiklio tarpusavio sąveikos rezultatų yra hidratacija, kuri veikia tam tikro vandens molekulių skaičiaus buvimą jono aplinkoje. Pirmasis hidratacinis sluoksnis aplink joną yra nežymiai spūdas ir lemia pirminį hidratacijos skaičių, antrasis sluoksnis, einantis už pirminio hidratacinio apvalkalėlio, taip pat veikia joną. Bendras hidratacijos skaičius apskaičiuojamas pagal šią formulę:

$$\varphi_K^0 = Z_0 \cdot \overline{V}_1^0 \cdot \beta_0 \quad (3)$$

čia \overline{V}_1^0 ir β_0 yra vandens molinis tūris ir adiabatinis spūdas. Z_0 reikšmės pateiktos 2 lentelėje.

2 lentelė. Hidratacijos skaičiaus Z_0 reikšmės.

Tirpalas	Z_0
$Sc(NO_3)_3$	11.9
$Y(NO_3)_3$	18.4
$La(NO_3)_3$	16.8
$ScCl_3$	14.3
YCl_3	22.4
$LaCl_3$	21.8

Hidratacinis skaičius Z_0 apima bendrą vandens molekulių skaičių, priklausantį tiek katijonui, tiek anijonui. Įvairių metalų druskų vandeniniuose chloridų tirpaluose nustatytas tarpbranduolinis Cl-O atstumas lygus $0,318 \pm 0,006$ nm, o artimiausių vandens molekulių, esančių apie chlorido anijoną, skaičius svyruoja nuo 6 iki 8,5; nitrato anijonas nėra sferiškai simetriškas, todėl galima kalbėti tik apie vidutinį N-O atstumą, kuris lygus $0,316 \pm 0,002$ nm [11, 12] ir NO_3^- koordinuoja nuo 6 iki 9 vandens molekulių. Taigi NO_3^- ir Cl⁻ įtaka nustatytam Z_0 yra vienoda, bet, kaip matyti iš 2 lentelės, tyrinėtų nitratų tirpalams hidratacinis skaičius yra žymiai mažesnis negu chloridų atveju. Mūsų ankstesniuose darbuose [7, 8], matuojant ultragarso greitį 1-150 MHz diapazone lantanoidų druskų tirpaluose, buvo nustatyta ultragarso greičio dispersija nitratų tirpaluose, o $LaCl_3$, $GdCl_3$ ir $LuCl_3$ vandeniniuose tirpaluose tame pačiame dažnių intervale ultragarso greičio dispersija nebuvo pastebėta [13]. Dispersijos priežastis yra Ln^{3+} ir NO_3^- jonų asociacija, susidarant kompleksams su vidine koordinacine sfera. Susidarant vidiniams kompleksams, iš katijono vidinės koordinacinės sferos pašalinama 2-3 vandens molekulės, kurias pakeičia NO_3^- jonai. Tuo paaiškinamas mažesnis Z_0 visiems tyrinėtiems skandžio šeimos nitratų tirpalams. Tą patvirtina ir kitais metodais atlikti tyrimai; pvz., magnetinės branduolinės relaksacijos metodu nustatyta, kad vandeniniame lantano nitrato tirpale egzistuoja 27% $[LaNO_3^{2+}]_n$ vidinių kompleksų [14]. Vandeniniuose druskų tirpaluose daugiausia yra hidratuotų jonų, tam tikras kiekis išorinių ir vidinių kompleksų. Išorinių kompleksų visumą apibrėžia dydis Z/r (Z - jono krūvis, r - kristalografinis spindulys): kuo jis didesnis, tuo tirpale yra susidarę daugiau išorinių kompleksų [15]. Remdamiesi ultragarso slopinimo matavimais vandens-metanolio tirpaluose, autoriai [16] teigia, kad $Sc(III)$ chloridų tirpaluose gali būti ne tik išorinių, bet ir vidinių kompleksų; tuo skandis (III) skiriasi nuo itrio (III) ir lantano (III). Mes nustatėme, kad $ScCl_3$ hidratuojasi su mažesniu Z_0 , negu YCl_3 ir $LaCl_3$ vandeniniai tirpalai. Tai sudaro prielaidą, kad akustinių parametru priklausomybių tyrimas suteikia informacijos apie tirpalų struktūrines savybes ir vykstančius juose procesus vidinių kompleksų egzistavimui skandžio chlorido tirpaluose.

Literatūra

1. **Miglinienė G., Voleišienė B.** Acoustical and volumetric properties of aqueous solutions of yttrium and lanthanum nitrates // Chemija. Vilnius: Academia, 1999. Vol.10 (4). P. 260-268

2. **Miglinienė G., Voleišienė B.** Lantano druskų vandeninių tirpalų struktūros tyrimai. Respubl. konf. "Šiuolaikinės medžiagos ir technologijos". 1999. P.37.
3. **Rutkūnienė D., Voleišienė B., Miglinienė G.** III grupės metalų nitratų vandeninių tirpalų makrosavybių analizė //Ultragarsas, Nr. 2(32), 1999. P.13-16.
4. **Латышева В.А.** Водно-солевые растворы: системный подход. С.-Петербург, изд-во С.-Петербургского у-та, 1998. С.150-173
5. **Allen P. G., Bucher J. J., Shuh D. K., Edelstein N. M. and Craig I.** Coordination chemistry of trivalent lanthanide and actinide ions in dilute and concentrated chloride solutions //Inorg.Chem., 2000. Vol.39. P.595-601.
6. **Choppin G. R.** // J.Less-Common Metals, 1984. 100 (2). P. 141.
7. **Voleišienė B., Voleišis A. and Yaronis E.** Proc. of the Intern.Sym. on Rare Earths Spectroscopy. (Wroclaw, Poland. Publ.World Scientific Publ.Co.Pte.Ltd. Singapore). 1985. P. 219.
8. **Voleišienė B., Miglinienė G. and Voleišis A.** Ultrasonic study of ionic association in aqueous solutions of lanthanide salts // Acustica 85, 1999. S443.
9. **Grigoriev H. and Siekierski S.** Model of short-range order in a concentrated LaCl_3 aqueous solutions from X-ray diffraction studies // J.Phys.Chem., 1993. Vol. 97. P.5400-5402.
10. **Silber H. B., Gaizer F., Pham T. and Strozier M.** Complexation differences between lanthanide nitrates from spectroscopic measurements in water //J. Less-Comm.Met., 1986. Vol.126. P.315-321.
11. **Marcus Y.** Ionic radii in aqueous solutions // Chem.Rev., 1988. Vol.88. P.1475-1498.
12. **Петрункин С., Тростин В.** Влияние концентрации на ближнее окружение ионов в водных растворах нитрата лантана при 298 K //Журнал неорганической химии, 1993. Т.38.№.9. P.1576-1579.
13. **Voleišienė B., Miglinienė G., Voleišis A.** Lantano, gadolinio ir liutecio jonų hidratacijos tyrimas chloridų tirpaluose ultragarsinės interferometrijos metodu // Ultragarsas, Nr.1(26).1996. P.48-52.
14. **Choppin G. R.** Thermodynamics of lanthanide-organic ligand complexes //J. Less-Comm. Met., 1985. Vol.112. P.193-205.
15. **Choppin G. R.** Inner versus outer sphere complexation of f-elements //Journal of Alloys and Compounds, 1997. Vol.249. P.9-13.
16. **Silber H. B., Mioduski T.** Are the pre-lanthanides similar to the lanthanide ions in aqueous methanol? //Inorg.Chem., 1984. Vol.23. P.1577-1583.

B. Voleišienė, G. Miglinienė, A. Voleišis

Acoustical properties of aqueous solutions of scandium family elements

Summary

In the present work the acoustical properties of aqueous solutions of nitrates and chlorides of scandium, yttrium and lanthanum have been investigated by ultrasound velocity measurements. Ultrasound velocity defines the totality of ion-solvent interaction and the peculiarity of the electronic. Dependence of ultrasound velocity on electronic configuration, when the anion is common at 20°C was investigated. In the present work was explained why in the nitrate solutions of Y^{3+} the ultrasound velocity is higher as compared with solutions of Sc^{3+} and Y^{3+} . Concentration dependencies of ultrasound velocity for chloride and nitrate are presented, as the cation is the same. It was found that this dependence for chloride is linear, but for nitrate it is fitted to a polynomial of the form:

$$c = a + bC^{1/2} + dC + eC^{3/2}.$$

Also, the dependencies of concentration on the apparent molar compressibility ϕ_K are presented.

Pateikta spaudai 2000 10 2