

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

12-87-735

Ф.Рёш, Чан Ким Хунг, М.Миланов, В.А.Халкин

ЭЛЕКТРОМИГРАЦИЯ РАДИОНУКЛИДОВ

БЕЗ НОСИТЕЛЕЙ

$^{201}\text{Tl(I)}$ - таллосульфатный комплекс
в водных растворах

Направлено в журнал "Isotopenpraxis"

1987

ВВЕДЕНИЕ

В нашем предыдущем сообщении¹ были приведены величины концентрационных констант устойчивости бромидных и иодидных комплексов одновалентного таллия в разбавленных галогенидперхлоратных растворах переменного состава с постоянной ионной силой. Константы рассчитывались на основании результатов измерений скоростей электромиграции радиоактивных таллоинов без носителя в растворах фоновых электролитов. Примененный нами электрофоретический метод дал возможность получать хорошо воспроизводимые экспериментальные данные именно в тех условиях, в которых определение констант устойчивости таллокомплексов другими методами сопряжено с относительно большими погрешностями.

Настоящая работа является продолжением исследований комплексов одновалентного таллия. Мы изучили его подвижность в сульфат-содержащих растворах с ионной силой меньше единицы. В этих растворах, по имеющимся литературным сведениям, образуется комплексный талло-сульфатный анион $[Tl(SO_4)]^{1-}$ ²⁻¹¹. Величина его термодинамической константы устойчивости, согласно последним измерениям⁹, лежит в интервале от 10 до 100 л. моль⁻¹. Очевидно, что из-за столь заметного разброса желательны дополнительное проведение определений концентрационных и термодинамических констант устойчивости таллосульфатного комплекса, что и было нами сделано.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования выполнены с радионуклидом ^{201}Tl без носителя, полученным через В/О "Изотоп". Подготовка препарата радиоталлия к опытам приведена в нашей работе¹. Радиоталлий вносился в электромиграционную ячейку в растворе $1 \cdot 10^{-2}$ моль \cdot л⁻¹ $HClO_4$ — $1 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л⁻¹ N_2H_4 объемом 1-3 мл.

Подвижность ионов радиоталлия (скорость миграции при градиенте напряжения 1 В \cdot см⁻¹) определялась при температуре 298,1(1) К в растворах фоновых электролитов с постоянной или переменной ионной силой: $Na_2SO_4 - NaClO_4$ — $1 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л⁻¹ N_2H_4 , $\mu = 0,1$, pH ≈ 4 и $Na_2SO_4 - H_2SO_4$ — $1 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л⁻¹ N_2H_4 , $0,1 \leq \mu \leq 0,48$, pH 2-2,5. Присутствие гидразина стабилизировало катионы радиоталлия в одновалентном состоянии. Концентрации сульфатионов при заданной кислотности рассчитывались с учетом изменения равновесных констант диссо-

циации $K_d = [SO_4^{2-}] \cdot [H^+] \cdot [HSO_4^-]^{-1}$, обратно пропорциональных ионной силе растворов /12, 13/. Все растворы готовили из химически чистых реактивов на бидистиллированной воде непосредственно перед экспериментами.

Прямые измерения подвижностей ионов радиоталлия выполнены с помощью разработанной нами установки, которая позволяет проводить длительный процесс электрофореза без гидродинамической стабилизации раствора мелкодисперсными инертными наполнителями, при постоянных градиентах напряжения, температуре и составе растворов фоновых электролитов /14, 15/.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные величины средних подвижностей радиоталлия (\bar{u}) в растворах фоновых электролитов с постоянной ионной силой $\mu = 0,1$ и переменными, от $1 \cdot 10^{-3}$ до $3,3 \cdot 10^{-2}$ моль/л $^{-1}$, концентрациями SO_4^{2-} , показаны на рис. 1. В исследованном интервале концентраций лиганда подвижность уменьшалась примерно на одну треть, сохраняя положительное значение, что указывало на образование относительно слабых таллосульфатных комплексов.

При обработке экспериментальных данных мы исходили из предположений, во-первых, о том, что в наших условиях, судя по характеру зависимости $\bar{u} = f([SO_4^{2-}])$, нет дисульфатных таллокомплексов $[Tl(SO_4)_2]^{3-}$ и, во-вторых, что изменение концентрации ионов в фоновых электролитах не сказывается на подвижности таллоионов, поскольку они образуют малоустойчивые нейтральные ассоциаты с перхлоратными анионами /16-18/. Следовательно, изменение подвижности $Tl(I)$ обусловлено только реакцией



На основании реакции (1) зависимость $\bar{u} = f([SO_4^{2-}])$ можно записать в следующем виде:

$$\bar{u} = \frac{u_{Tl^+}^0 + u_{[Tl(SO_4)]^{1-}}^0 \cdot K_1 \cdot [SO_4^{2-}]}{1 + K_1 \cdot [SO_4^{2-}]}, \quad (2)$$

где $u_{Tl^+}^0$ — индивидуальная подвижность Tl^+ , равная $+7,3(3) \cdot 10^{-4}$ см 2 с $^{-1}$ В $^{-1}$ в перхлоратных растворах $1,5 \cdot 10^{-3} \leq \mu \leq 0,5$ /17/, $u_{[Tl(SO_4)]^{1-}}^0$ — индивидуальная подвижность комплексного таллосульфатного аниона, для которого величина неизвестна. Мы приняли ее равной $-7(1) \cdot 10^{-4}$ см 2 с $^{-1}$ В $^{-1}$, так как наши эксперименты /19-21/ показали, что для одного и того же элемента подвижности положительных и отрицательных комплексных ионов имеют близкие абсолютные величины.

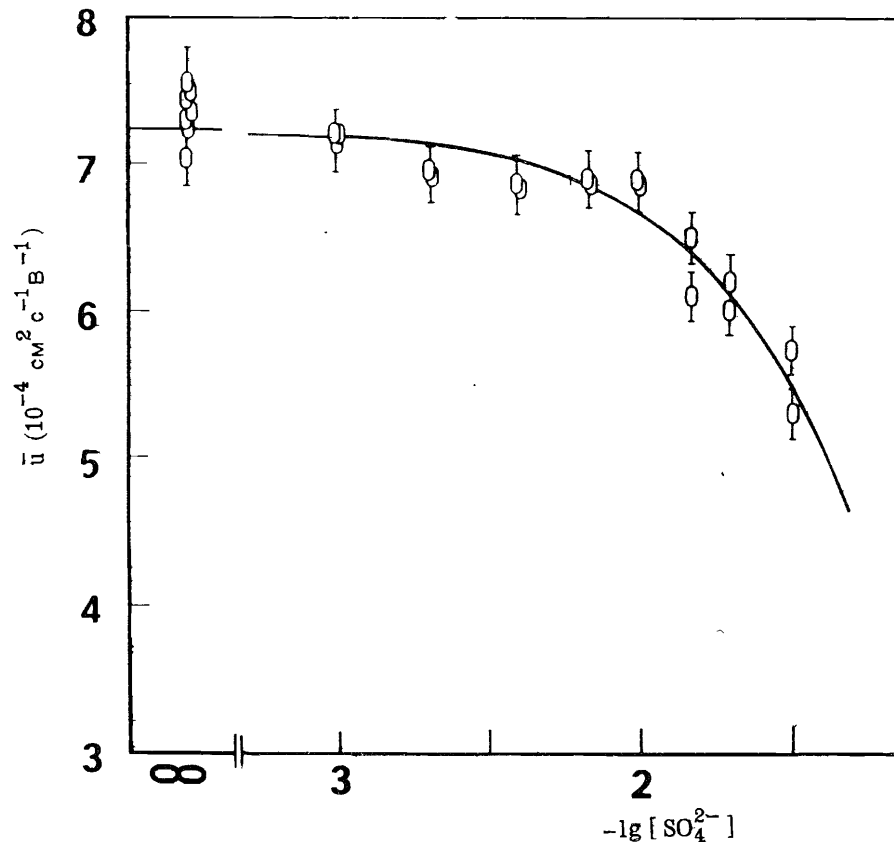


Рис. 1. Подвижность $^{201}Tl(I)$ в растворе $Na_2SO_4 - NaClO_4$, $\mu = 0,1$, $pH \approx 4$, $T = 298,1(1)$ К.

Концентрационная константа устойчивости $K_1 = \frac{[Tl(SO_4)]^{1-}}{[Tl^+] \cdot [SO_4^{2-}]}$ = 5,4(1) л. моль $^{-1}$ рассчитана по уравнению (2) методом наименьших квадратов по программе MINUIT /22/. Сплошная кривая на рис. 1 рассчитана с использованием средней величины K_1 . Ее хорошее совпадение с экспериментальными точками можно рассматривать как подтверждение правильности нашего предположения о близких абсолютных величинах подвижностей Tl^+ и $[Tl(SO_4)]^{1-}$.

Термодинамическая константа устойчивости таллосульфатного комплекса (β_1) была рассчитана нами по уравнению

$$\beta_1 = K_1 \frac{\gamma_{[Tl(SO_4)]^{1-}}^\mu}{\gamma_{Tl^+}^\mu \cdot \gamma_{SO_4^{2-}}^\mu} \quad (3)$$

Поскольку коэффициенты активности γ_1^μ одновалентных ионов при одинаковых ионных силах в разбавленных растворах электролитов имеют близкие величины: $\gamma [Tl(SO_4)]^{1-} \approx \gamma_{Tl+}^\mu$, а величина коэффициента активности сульфат-иона для $\mu = 0,1$ известна: $\gamma_{SO_4^{2-}}^{\mu=0,1} = 0,355^{23/}$, то

$$\beta_1 = K_1 \cdot (\gamma_{SO_4^{2-}}^{\mu=0,1})^{-1} = 15,2(3) \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}. \quad (4)$$

При обработке наших экспериментальных данных о подвижностях таллоионов в сульфатсодержащих растворах с переменной ионной силой: $0,1 \leq \mu \leq 0,48$ полученные величины K_1^μ были обратно пропорциональны μ (см. табл.). Очевидно, что этот эффект связан с изменением активностей сульфат-ионов ($a_{SO_4^{2-}}$) в растворах фоновых электролитов. Для определения величин $a_{SO_4^{2-}}$ в растворах с известными μ и концентрациями SO_4^{2-} -ионов нами были рассчитаны по уравнению (5)²⁴ приближенные коэффициенты активности $\gamma_{SO_4^{2-}}^\mu$:

$$\gamma_{SO_4^{2-}}^\mu = (\gamma_{Na_2SO_4}^\mu)^3 \cdot (\gamma_{Na^+}^\mu)^{-2} \quad (5)$$

Величины $\gamma_{Na^+}^\mu = \gamma_{NaClO_4}^\mu$ и $\gamma_{Na_2SO_4}^\mu$ получены исходя из известных табличных данных²⁵ интерполяцией их к заданным значениям μ . Зависимость подвижности таллоиона от активности SO_4^{2-} показана на рис. 2.

При подстановке в уравнение (2) активностей сульфат-ионов вместо их концентраций величины термодинамической константы устойчивости получаются близкими в β_1 , вычисленной по уравнению (4) по результатам экспериментов, выполненных в растворах с переменной концентрацией сульфат-ионов и постоянной ионной силой (см. табл.)

Оценить величину термодинамической константы устойчивости таллосульфатного комплекса на основании концентрационных констант, в принципе, можно иначе, чем это было сделано выше, если воспользоваться для этой цели эмпирическим уравнением (6), экстраполирующим K_1^μ к гипотетическим растворам с $\mu = 0$, в которых обе константы имеют одинаковые величины²⁶:

$$\lg K_1^\mu = \lg \beta_1^* + \Delta z^2 A \left(\frac{\sqrt{\mu}}{1 + B a \sqrt{\mu}} + D \mu \right), \quad (6)$$

где Δz^2 , применительно к рассматриваемому случаю, равно -4 , $a = 4,9$, A и B — константы в уравнении Дебая-Хюккеля, соответственно равные $0,511$ и $0,328$, а рассчитанная нами величина $D = 0,26$. Рассчитанные по уравнению (6) величины β_1^* приведены в табл. Они удовлетворительно согласуются с β_1 , полученными по уравнению (2). Таким образом, близость величин термодинамической константы устойчивости таллосульфатного комплекса, полученных тремя различными методами

Таблица
Концентрационные (K_1^μ) и термодинамические (β_1 и β_1^*) константы устойчивости таллосульфатного комплекса $[Tl(SO_4)]^{1-}$, $25^\circ C$ (оценка величины β_1^* сделана экстраполяцией K_1^μ по формуле (6) к $\mu = 0$)

$[SO_4^{2-}]$ моль · л ⁻¹	\bar{u} 10 ⁻⁴ см ² с ⁻¹ л ⁻¹	μ	$a_{SO_4^{2-}}$ моль · л ⁻¹	K_1^μ л · моль ⁻¹	β_1 л · моль ⁻¹	β_1^* л · моль ⁻¹
$1 \cdot 10^{-3}$ - $3,3 \cdot 10^{-2}$		0,1		5,4(1)	15,2(3)	16,7
$3 \cdot 10^{-2}$	5,04	0,1	$1,06 \cdot 10^{-2}$	6,0	16,9	18,3
"	5,1	"	"	5,8	16,4	17,8
$3,9 \cdot 10^{-2}$	4,9	0,13	$1,2 \cdot 10^{-2}$	5,1	16,0	17,4
"	5,3	"	"	4,1	12,9	14,0
$5,7 \cdot 10^{-2}$	4,8	0,18	$1,5 \cdot 10^{-2}$	3,6	13,9	15,1
"	4,5	"	"	4,0	15,5	16,8
$8,6 \cdot 10^{-2}$	4,5	0,27	$1,7 \cdot 10^{-2}$	2,7	14,1	14,6
"	4,2	"	"	3,1	16,0	16,6
$1,35 \cdot 10^{-1}$	4,0	0,42	$2,0 \cdot 10^{-2}$	2,1	14,3	16,0
$1,57 \cdot 10^{-1}$	3,6	0,48	$2,2 \cdot 10^{-2}$	2,1	15,7	18,0

$$\bar{\beta}_1 = 15,2(1,2); \quad \beta_1^* = 16,5(1,4)$$

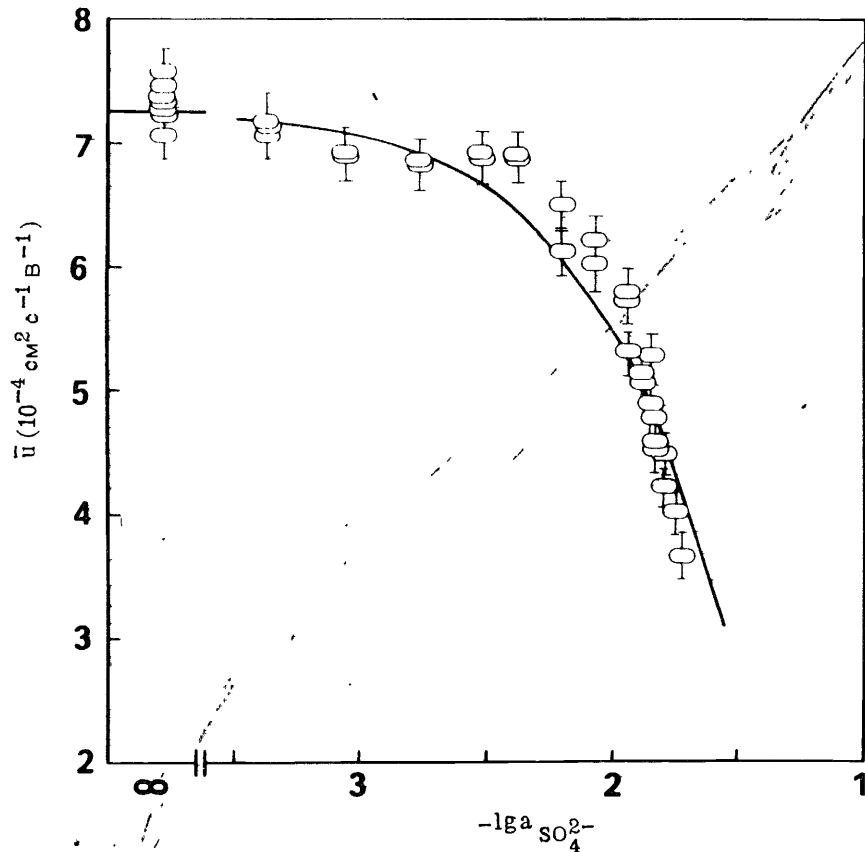


Рис. 2. Подвижность $^{201}\text{Tl(I)}$ в сульфатсодержащих растворах в зависимости от $a_{\text{SO}_4^{2-}}$, $0,1 \leq \mu \leq 0,48$, $T = 298,1(1) \text{ K}$.

обработки экспериментальных данных, позволяет, по нашему мнению, сделать заключение о достоверности определенной нами средней величины $\beta_1 = 15,7(1,0) \text{ л. моль}^{-1}$, рассчитанной на основании результатов измерения подвижности таллоиона в сульфатсодержащих растворах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рёш Ф. и др. ОИЯИ, Р6-87-190, Дубна, 1987.
2. Righellato E.C., Davies C.W. – *Trans. Faraday Soc.*, 1930, v.26, p.592.
3. Blayden H.E., Davies C.W. – *J. Chem. Soc.*, 1931, p.949.
4. Bell R.P., George J.H. – *Trans. Faraday Soc.*, 1953, v.49, p.619.
5. Кульба Ф.Я., Яковлев Ю.Б., Миронов В.Е. – *ЖНХ*, 1965, т.10, с.2044.
6. Hunt F.L. – *J. Amer. Chem. Soc.*, 1911, v.33, p.795.

7. Bray W.C., Winninghoff W.J. – *J. Amer. Chem. Soc.*, 1911, v.33, p.1663.
8. Brubaker C.H., Land J.E. – *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1957, v.4, p.55.
9. Creeth J.M. – *J. Phys. Chem.*, 1960, v.64, p.920.
10. Banerjee D., Singh I.P. – *J. Indian. Chem. Soc.*, 1962, v.39, p.353.
11. Кузьмин Ю.А., Шульгин Л.П., Пономарев В.Д. – *ЖНХ*, 1964, т.9, с.2352.
12. Daniele P.G., Rigano C.R., Sammritano S. – *Talanta*, 1983, v.30, p.81.
13. Smith R.M., Martell A.E. *Critical Stability Constants*, v.4, *Inorganic Ligands*, Plenum Press, N.Y., 1976, p.79.
- ✓ 14. Milanov M., Doberenz W., Marinov A., Khalkin V.A. – *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles*, 1984, v.82, p.101.
- ✓ 15. Миланов М. и др. ОИЯИ, Р6-86-549, Дубна, 1986.
16. Загорец П.А., Булгакова Г.П. – *ЖНХ*, 1967, т.12, с.347.
17. Bond A.M. – *J. Phys. Chem.*, 1970, v.74, p.331.
18. Johansson L. – *Acta Chem. Scand.*, 1973, v.27, p.1832.
19. Rösch F. et al. – *Talanta*, 1987, v.34, p.375.
20. Rösch F. et al. – *J. Chromatogr.*, 1987, v.396, p.43.
21. Рёш Ф. и др. ОИЯИ, Р6-86-646, Дубна, 1986.
22. James F., Roos M. *CERN Computer 6000 Series Program Library, Long-Write-Up D506, D516*, 1971.
23. Kielland J. – *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, v.59, p.1675.
24. Петерс Д., Хайес Дж., Хифтге Г. *Химическое разделение и измерение*, т.1. М.: Химия, 1978, с.65.
- ✓ 25. Добош Д. *Электрохимические константы*. М.: Мир, 1980, с.173, 176.
- ✓ 26. Васильев В.П. *Термодинамические свойства растворов электролитов*. М.: Высшая школа, 1982, с.261.

Рукопись поступила в издательский отдел
8 октября 1987 года.

**ТЕМАТИЧЕСКИЕ КАТЕГОРИИ ПУБЛИКАЦИЙ
ОБЪЕДИНЕННОГО ИНСТИТУТА ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ**

Индекс	Тематика
1.	Экспериментальная физика высоких энергий
2.	Теоретическая физика высоких энергий
3.	Экспериментальная нейтронная физика
4.	Теоретическая физика низких энергий
5.	Математика
6.	Ядерная спектроскопия и радиохимия
7.	Физика тяжелых ионов
8.	Криогеника
9.	Ускорители
10.	Автоматизация обработки экспериментальных данных
11.	Вычислительная математика и техника
12.	Химия
13.	Техника физического эксперимента
14.	Исследования твердых тел и жидкостей ядерными методами
15.	Экспериментальная физика ядерных реакций при низких энергиях
16.	Дозиметрия и физика защиты
17.	Теория конденсированного состояния
18.	Использование результатов и методов фундаментальных физических исследований в смежных областях науки и техники
19.	Биофизика

Рёш Ф. и др.

12-87-735

Электромиграция радионуклидов без носителей.

$^{201}\text{Tl(I)}$ -таллосульфатный комплекс
в водных растворах

Определены концентрационные константы устойчивости таллосульфатного комплекса $[\text{Tl}(\text{SO}_4)]^{1-}$ по результатам измерений подвижности $^{201}\text{Tl(I)}$ при 25°C в растворах $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaClO}_4$, $\mu = 0,1$, $\text{pH} \approx 4$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$, $0,1 \leq \mu \leq 0,48$, $\text{pH} 2-2,5$. На основе экспериментальных данных рассчитана термодинамическая константа устойчивости этого комплексного аниона: $\beta_1 = 15,7(1,0)$ л·моль $^{-1}$.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1987

Перевод авторов

Rösch F. et al.

12-87-735

Electromigration of Carrier-Free Radionuclides.

^{201}Tl -Thallium (I) Sulphate Complexes
in Aqueous Solitons

Stoichiometric stability constants of the thallium(I) sulphate complex $[\text{Tl}(\text{SO}_4)]^-$ have been determined by measurements of the ^{201}Tl -Tl(I) ion mobility at $298.1(1)$ K in solutions of $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}(\text{H})\text{ClO}_4$, $\mu = 0.1$, $\text{pH} \approx 4$ and $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$, $0.1 \leq \mu \leq 0.48$, $\text{pH} 2-2,5$. The thermodynamic stability constant of this complex anion of $\beta_1 = 15.7(1.0)$ l·mol $^{-1}$ has been calculated on the basis of experimental data.

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Problems, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1987