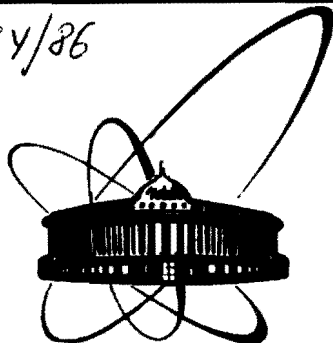


86-272

СИИЗ

Зи

4394/86



ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

P12-86-272

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

ЭЛЕКТРОМИГРАЦИЯ ИОНОВ РАДИОНУКЛИДОВ
БЕЗ НОСИТЕЛЕЙ.

КОМПЛЕКСЫ ВИСМУТА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
ЩАВЕЛЕВОЙ, ФУМАРОВОЙ
И ЯНТАРНОЙ КИСЛОТ

Направлено в журнал "Talanta"

1986

Введение

Электромиграционный метод, в котором измеряются средние подвижности элементов в электрическом поле, очень удобен для определения констант устойчивости комплексов металлов в растворах, при постановке экспериментов с препаратами радионуклидов, свободных от носителей /1-3/. В предыдущей работе /4/ мы исследовали процесс гидролиза Bi(III)

в кислых и щелочных растворах перхлората натрия, с помощью горизонтального электрофореза ионов. Этот модифицированный вариант метода электромиграции, в котором не используются высокодисперсные инертные материалы, типа кварцевого песка, для гидродинамической стабилизации электролита, был разработан в нашей лаборатории /5-7/. Новая конструкция электромиграционной ячейки обеспечивала постоянство химического состава электролитов и температурного режима в течение многочасовых периодов измерений и исключала возникновение потоков жидкости в трубке, вдоль которой двигались ионы.

Результаты первых экспериментов с радиовисмутом показали целесообразность применения этой методики для постановки широкого спектра исследований не только при изучении процессов гидролиза, но и комплексообразования ионов металлов с различными лигандами.

Целью настоящей работы было определение с помощью нашей электромиграционной методики констант устойчивости моноядерных комплексов висмута с дикарбоновыми кислотами: щавелевой, фумаровой и янтарной. По сравнению с катионами других металлов, комплексы такого типа для висмута изучены слабо. Очевидно, это связано с трудностями при обработке и интерпретации результатов экспериментов, так как исследования проводятся в слабокислых или нейтральных растворах, где одновременно идут два процесса: комплексообразование и гидролиз висмута. Имеющиеся данные получены каким-либо одним методом, и поэтому их проверка, нам кажется, заслуживает внимания.

Литературные данные о константах устойчивости комплексов висмута с дикарбоновыми кислотами приведены в таблице I.

Экспериментальная часть

Исследования выполнены со свободными от носителей радионуклидами висмута-205 и 206.

Таблица I. Константы устойчивости комплексов висмута с дикарбоновыми кислотами.

H_2L	T(K)	μ ; эл-лит; рН	Равновесная реакция	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	Литература
(1)	293,1	0,01; HClO_4 ; 2,0	$\text{Bi}^{3+} + \text{L}^{2-} = \text{BiL}^+$	6,1			/8/
(1)	298,1	1; KNO_3 ; 2,33	$\text{Bi}_2\text{L}_3 + 2\text{L}^{2-} = \text{BiL}_2 + \text{BiL}_3^{3-}$		$(\lg \beta_2 = 8,38)$ $(\lg \beta_3 = 8,15)$		/8/
(2)	298,1	3; Na_2SO_4 ; 4,5	$\text{Bi}^{3+} + 5\text{HL}^- = \text{Bi}(\text{HL})_5^{2-}$		$(\lg \beta_5 = 16,53)$		/9/
(3)	298,1	3; Na_2SO_4 ; 3,0	$\text{Bi}^{3+} + \text{HL}^- = \text{Bi}(\text{HL})^{2+}$	7,56			/9/
(4)	298,1	0,1; NaClO_4 ; 2,6-9,0	$\text{Bi}^{3+} + n\text{L}^{2-} = \text{BiL}_n^{3-2n}$	10,47	8,65	3,67	/10/
(5)	298,1	0,1; NaClO_4 ; 2,6-9,0	$\text{Bi}^{3+} + n\text{L}^{2-} = \text{BiL}_n^{3-2n}$	10,47	8,28	3,50	/10/

- (1) - щавелевая кислота $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$
- (2) - яблочная кислота $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$
- (3) - винная кислота $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$
- (4) - аспаргиновая кислота $\text{C}_4\text{H}_5\text{N H}_2\text{O}_4$
- (5) - глутаминовая кислота $\text{C}_5\text{H}_7\text{NH}_2\text{O}_4$

Радиовисмут готовили облучением природного свинца протонами с энергией 65 МэВ на изохронном циклотроне У-240 ИЯИ АН УССР (Киев). Отделение от свинца, очистку и концентрирование радиовисмута осуществляли по известной методике /12/. Удельная активность полученного раствора $^{205,206}\text{Bi}^{3+}$ в 0,1 М HNO_3 была около 10 ГБк·мл⁻¹. В электромиграционную трубку, заполненную электролитом заданного состава, вводили 1-2 мкл активного раствора.

Схематически конструкция электромиграционной ячейки показана на рис. 1. Детальное описание методики эксперимента дано в наших предыдущих сообщениях /4-7/.

Брутто-подвижность висмута измерялась при $T = 298,1(\text{I})$ К в следующих растворах, содержащих щавелевую, фумаровую и янтарную кислоты (H_2L):

- I. 0,20 М H^+ , $\mu = 0,200(2)$, HClO_4 , H_2L
- II. 0,05 М H^+ , $\mu = 0,200(5)$, $\text{H}(\text{Na})\text{ClO}_4$, H_2L
- III. 0,05 М H^+ , $\mu = 0,250(5)$, $\text{H}(\text{Na})\text{ClO}_4$, H_2L ,

в которых концентрации L^{2-} изменялись от 0 до $2 \cdot 10^{-4}$ М, $7,5 \cdot 10^{-7}$ М и $4 \cdot 10^{-8}$ М, соответственно для анионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_2^{2-}$ и $\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_4^{2-}$.

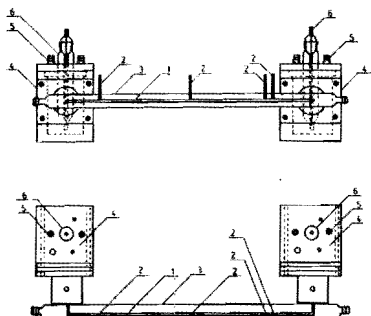
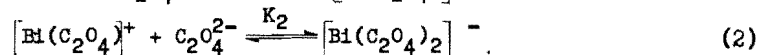
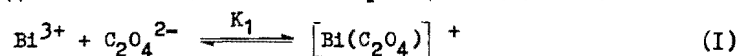


Рис. 1. Схема электромиграционной ячейки. 1 - стеклянная электромиграционная трубка, 2 - патрубки для ввода в электромиграционную трубку термодатчика, электродов для измерения напряжения и активных растворов, 3 - термостатирующий кожух, 4 - электродные камеры, 5 - штуцеры для подачи охлаждающей воды в электродные камеры, 6 - платиновые электроды.

Растворы электролитов готовили на бидистиллированной воде из реактивов квалификации чда и хч. За движением образующих равновесную систему ионов висмута в электромиграционной трубке следили по гамма-излучению с помощью сцинтилляционного детектора. Градиент напряжения электрического поля при всех определениях поддерживался постоянным: $\Delta E = 10,00(5) \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$. Экспериментальная аппаратура позволяла измерять скорость движения висмута вдоль трубки ($\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$). Далее эти величины использовались для вычислений брутто-подвижностей (\bar{u} в единицах $10^{-4} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{В}^{-1}$) в заданных системах.

Результаты и обсуждение

Комплексообразование Bi(III) с анионом щавелевой кислоты. На рис. 2 приведены измеренные нами экспериментальные зависимости брутто-подвижности висмута \bar{u} от концентрации $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ в 0,20 М и 0,05 М растворах H^+ при постоянной ионной силе $\mu = 0,200$ (системы электролитов I и II). Концентрации оксалат-ионов рассчитывались исходя из констант диссоциации щавелевой кислоты: $\text{p}K_{\text{S1}} = 3,81$ и $\text{p}K_{\text{S2}} = 1,31$ [11]. Чтобы упростить решение задачи о величинах констант устойчивости оксалатных комплексов висмута, мы сделали допущение, что комплексообразование происходит только в соответствии с реакциями (1) и (2)



Предполагалось также, что другие ионы, содержащиеся в исследуемых системах, и щавелевая кислота заметно не влияют на подвижность висмута. Эти допущения позволили написать уравнение (3), которое учитывает влияние на подвижность висмута как процессов комплексообразования, так и гидролиза Bi(III) :

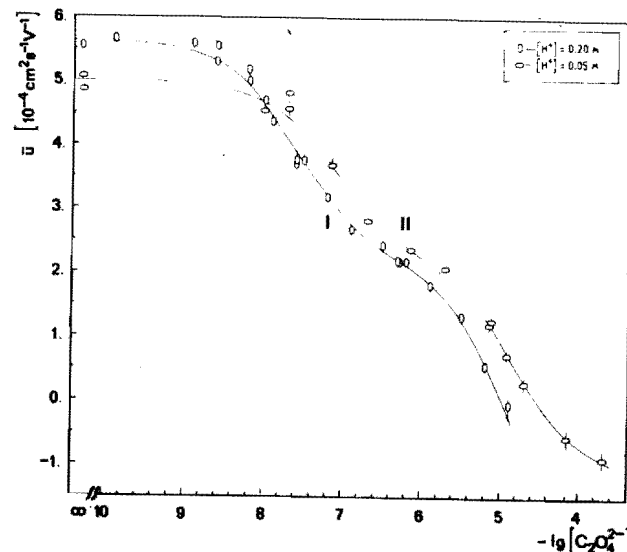


Рис. 2. Подвижность радиовисмута без носителя в водных растворах $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}(\text{Na})\text{C}_{10}\text{H}_4$, $\mu = 0,200$, $T = 298,1(\text{I}) \text{ К}$. (I. $[\text{H}^+] = 0,20 \text{ М}$; II - $[\text{H}^+] = 0,05 \text{ М}$), Сплошные линии - расчетные кривые.

$$\bar{u} = \frac{u_1^0 [\text{H}^+]^3 + u_2^0 K_1^1 [\text{H}^+]^2 + u_3^0 K_1^1 K_2^1 [\text{H}^+] + u_4^0 K_1^1 [\text{L}^{2-}] [\text{H}^+]^3 + u_5^0 K_1^1 K_2^1 [\text{L}^{2-}]^2 [\text{H}^+]^3}{[\text{H}^+]^3 + K_1^1 [\text{H}^+]^2 + K_1^1 K_2^1 [\text{H}^+] + K_1^1 K_2^1 K_3^1 + K_1^1 [\text{L}^{2-}] [\text{H}^+]^3 + K_1^1 K_2^1 [\text{L}^{2-}]^2 [\text{H}^+]^3} \quad (3)$$

где u_i^0 и K_i^1 ($i = 1, 2, 3$) - подвижности и константы гидролиза гидрооксокомплексов висмута; u_4^0 , u_5^0 , K_1 и K_2 - подвижности и константы устойчивости моно- и дизамещенных комплексов с лигандами L^{2-} . Уравнение (3) можно привести в более компактную форму (4)

$$\bar{u} = \frac{C_1 + u_4^0 K_1^1 [\text{L}^{2-}] + u_5^0 K_1^1 K_2^1 [\text{L}^{2-}]^2}{C_2 + K_1^1 [\text{L}^{2-}] + K_1^1 K_2^1 [\text{L}^{2-}]^2} \quad (4)$$

где параметры C_1 и C_2 отражают процесс гидролиза висмута:

$$C_1 = u_1^0 + u_2^0 K_1^1 [\text{H}^+]^{-1} + u_3^0 K_1^1 K_2^1 [\text{H}^+]^{-2} \quad (5)$$

$$C_2 = 1 + K_1^1 [\text{H}^+]^{-1} + K_1^1 K_2^1 [\text{H}^+]^{-2} + K_1^1 K_2^1 K_3^1 [\text{H}^+]^{-3}$$

Уравнение (4) позволяет рассчитать величины подвижностей и констант устойчивости висмута, не прибегая к данным о гидролизе Bi(III) в сис-

темах электролитов (I) и (II). Оно использовалось для математической обработки результатов экспериментов методом наименьших квадратов по программе MINUIT^{13/}, при расчете на ЭВМ CDC-6500 шести содержащихся в нем неизвестных параметров. Результаты расчетов приведены в таблице 2. На рис. 2 сплошными линиями показаны рассчитанные с использованием найденных параметров кривые, которые хорошо совпадают с экспериментальными точками.

Таблица 2. Величины параметров в уравнении (4), полученные в результате математической обработки экспериментальных зависимостей $\bar{u} = f(C_2O_4^{2-})$ в системах электролитов (I) и (II).

При $[L^{2-}] = 0$, $u_{Bi(III)}(I) = +5,64(4) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1} B^{-1}$;
 $u_{Bi(III)}(II) = +5,00(5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1} B^{-1}$; C_1^{\pm} и C_2^{\pm}
 рассчитаны по данным /4/.

Параметр	I (0,200M H ⁺)	II (0,050M H ⁺)	Средн.
$\lg K_1 (K_1 \text{ литр} \cdot \text{моль}^{-1})$	7,67(2)	7,40(7)	7,65(8)
$\lg K_2 (K_2 \text{ литр} \cdot \text{моль}^{-1})$	4,92(2)	4,81(7)	4,81(2)
$\lg \beta_2 (\beta_2 \text{ литр}^2 \cdot \text{моль}^{-2})$	12,59(34)	12,21(13)	12,46(5)
$u_{[Bi(C_2O_4)]^+}^0 (10^{-4} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1} B^{-1})$	+2,26(4)	+2,24(11)	+2,26(5)
$u_{[Bi(C_2O_4)_2]^-}^0 (10^{-4} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1} B^{-1})$	-2,55(21)	-1,18(15)	-1,63(64)
$C_1 (10^{-4} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1} B^{-1})$	6,68(4)	10,33(8)	
$C_1^{\pm} (10^{-4} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1} B^{-1})$	6,34	7,90	
C_2	1,184(8)	2,064(18)	
C_2^{\pm}	1,205	1,902	

Из данных таблицы 2 следует, что для обеих систем (I и II) получены близкие величины констант устойчивости K_1 и K_2 и подвижности комплексного катиона $[Bi(C_2O_4)]^+$. Но подвижность аниона $[Bi(C_2O_4)_2]^-$ в системе II вдвое ниже, чем в системе I. Первая величина, по-видимому достоверней, так как в системе II максимальная концентрация $C_2O_4^{2-}$ на порядок выше, чем в системе I: $1,99 \cdot 10^{-4}$ M и $1,24 \cdot 10^{-5}$ M и, следовательно, шире та область концентраций комплексобразователя, в которой на результатах измерений скоростей миграции висмута сказывается образование комплексного аниона.

Величины C_1^{\pm} и C_2^{\pm} в таблице 2 рассчитаны по данным о константах и подвижностях продуктов гидролиза Bi(III) в перхлоратных растворах с $\mu = 0,25$ /4/. Видно, что результаты двух работ, в которых изучались подвижности ионов висмута в растворах различного химического состава, согласуются между собой. Эти экспериментальные факты дают основание

для заключения о том, что рассчитанные величины подвижностей и констант устойчивости комплексов $[Bi(C_2O_4)_n]^{(3-2n)}$, $n = 1, 2$, вероятно близки к истинным, несмотря на упрощенную модель процесса, выбранную для обработки экспериментальных данных.

С другой стороны, результаты настоящей работы можно рассматривать и как дополнительное подтверждение правильности данных о продуктах гидролиза висмута /4/, полученных методом электромиграции.

Рассчитанные нами в предыдущей /4/ и настоящей работах подвижности Bi^{3+} , $[Bi(C_2O_4)]^+$ и $[Bi(C_2O_4)_2]^-$ обнаруживают четкую линейную зависимость величин от заряда иона (рис. 3), близкую к закону Стокса, который применительно к данному случаю можно записать в следующей форме (6):

$$u_{[Bi(C_2O_4)_n]^{(3-2n)}}^0 = \text{Const} \cdot Z_{[Bi(C_2O_4)_n]^{(3-2n)}} \quad (6)$$

где $n = 0, 1, 2$.

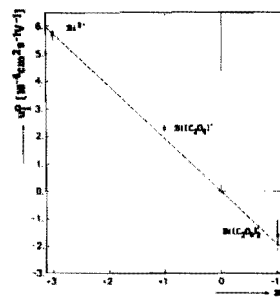


Рис. 3. Подвижность Bi^{3+} , $[Bi(C_2O_4)]^+$ и $[Bi(C_2O_4)_2]^-$ в зависимости от зарядов ионов.

Это позволяет сделать предположение, что рассматриваемые ионы имеют в водных растворах близкие радиусы и для них близки величины микровязкости электролитов. Аналогичные зависимости наблюдались также другими авторами /2,14/.

Комплексообразование Bi(III) с анионами янтарной и фумаровой кислот

Результаты экспериментального определения брутто-подвижностей $Bi(III)$ в электролитах, содержащих различные концентрации анионов $(C_4H_4O_4)^{2-}$ — системы электролитов (I) и (II) и $(C_4H_2O_4)^{2-}$ — системы электролитов (II) и (III) показаны на рисунках 4 и 5. При расчете констант устойчивости сукцинатных и фумаратных комплексов мы исходили из моделей процессов комплексообразования, аналогичных той, которая была принята для оксалатных ионов (уравнения 1 и 2). Математическая обработка проведена по программе MINUIT, в соответствии с уравнением (4).

Поскольку и фумаровая, и янтарная кислоты очень слабые: pK_{S2} равны 7,41 и 9,08 соответственно /15,16/, то в исследованных нами системах электролитов изменения брутто-подвижностей висмута определялись образованием комплексных катионов $[BiL]^+$. Поэтому в данном случае для проведения расчетов по программе MINUIT, требовалось в уравнении

Рис. 4. Подвижность радиовисмута без носителя в водных растворах $C_4H_6O_4$ - $H(Na)ClO_4$, $\mu = 0,200$ М, $T = 298,1(I)$. (I. $[H^+] = 0,20$ М; II. $[H^+] = 0,05$ М) Сплошные линии - расчетные кривые.

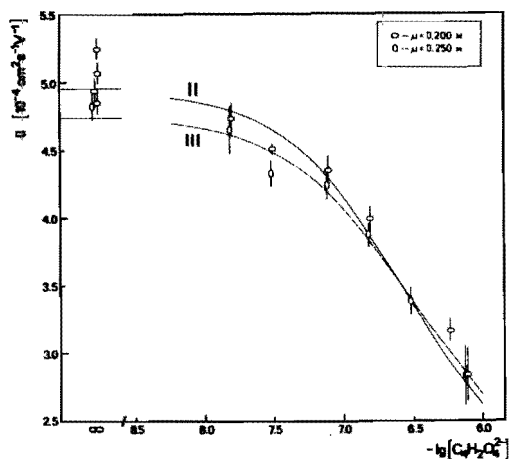
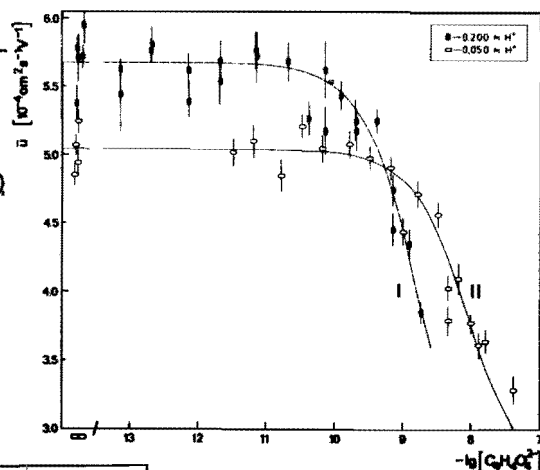


Рис. 5. Подвижность радиовисмута без носителя в растворах $C_4H_4O_4$ - $H(Na)ClO_4$, $[H^+] = 0,05$ М, $T = 298,1(I)$ К. (II. $\mu = 0,20$ М; III. $\mu = 0,25$ М), сплошные линии - расчетные кривые.

(4) подвижностям комплексных ионов $u^0_{[BiL_n]^{3-2n}}$, $n = 1, 2$ приписать конкретные величины: $u^0_{[BiL]^+} = +2,25(25) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1} \text{ В}^{-1}$ и $u^0_{[BiL_2]^{1-}} = -2,0(1,0) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1} \text{ В}^{-1}$. Они были выбраны на основании предположения о том, что комплексные ионы висмута с дикарбоновыми кислотами типа $[BiL]^+$ и $[BiL_2]^{1-}$ имеют близкие подвижности в растворах электролитов с одинаковыми или близкими ионными силами. Результаты расчетов приведены в таблице 3. Прежде всего следует отметить, что как для сукцинатных, так и для фумаратных комплексов висмута получены близкие величины K_I , в различных по составу растворах. Брутто-подвижности $\bar{u}_{Bi(III)}$ при $[L^{2-}] = 0$ получены практически такие же, как и в щавелево-кислых растворах или рассчитанные по данным работы 4/.

Таблица 3. Величины K_I и $\bar{u}_{Bi(III)}$ (при $[L^{2-}] = 0$), рассчитанные в результате математической обработки экспериментальных зависимостей $\bar{u} = f([L^{2-}])$, где L^{2-} концентрация анионов янтарной ($C_4O_4H_4^{2-}$) и фумаровой кислот ($C_4O_4H_2^{2-}$) в системах электролитов I, II и III.

Кислота	Рассчитанные величины	в системах электролитов			Средн.
		I	II	III	
Янтарная	$\lg K_I (K_I \text{ литр} \cdot \text{моль}^{-1})$	9,07(7)	8,27(9)	-	8,67(48)
	$\bar{u}_{Bi(III)}$ ($10^{-4} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1} \text{ В}^{-1}$)	+5,68(10)	+5,04(10)	-	
Фумаровая	$\lg K_I (K_I \text{ литр} \cdot \text{моль}^{-1})$	-	6,94(10)	6,86(20)	6,90(20)
	$\bar{u}_{Bi(III)}$ ($10^{-4} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1} \text{ В}^{-1}$)	-	+4,96(10)	+4,74(10)	

Сплошными линиями на рис. 4. и 5 показаны зависимости $\bar{u} = f([L^{2-}])$, рассчитанные по формуле (4), с использованием параметров, полученных при математической обработке экспериментальных данных. Как видно, кривые удовлетворительно совпадают с экспериментальными точками.

Исследование комплексообразования висмута с фумаровой кислотой было проведено в двух растворах с постоянной кислотностью 0,05 М H^+ и различными величинами ионной силы. В последнем случае, как и следовало ожидать, наблюдается некоторая тенденция к уменьшению брутто-подвижности висмута.

Заключение

Измерение скоростей электромиграции ($T = 298,1$ К) свободного от носителя радиовисмута в растворах дикарбоновых кислот (H_2L)-щавелевой, фумаровой и янтарной - позволило получить экспериментальные зависимости брутто-подвижностей ионов висмута от концентрации лиганда $\bar{u} = f([L^{2-}])$. Математическая обработка этих зависимостей методом наименьших квадратов была проведена исходя из модельных представлений о равновесных процессах комплексообразования и гидролиза висмута в изучаемых системах. Были рассчитаны средние величины первой и второй констант устойчивости и подвижностей оксалатных комплексов висмута: $\lg K_1 = 7,65(8)$ и $\lg K_2 = 4,81(2)$; $u^0_{[Bi(C_2O_4)]^+} = +2,26(5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1} \text{ В}^{-1}$ и $u^0_{[Bi(C_2O_4)_2]^{1-}} = -1,63(64) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1} \text{ В}^{-1}$, ($\mu = 0,20$); первые константы сукцинатных $\lg K_1 = 8,67(48)$ ($\mu = 0,20$) и фумаратных $\lg K_1 = 6,90(20)$ ($\mu = 0,20$ и 0,25) комплексов висмута.

Все величины ранее не определялись, кроме K_1 для оксалатных комплексов. Рассчитанная нами величина почти на два порядка больше приведенной в таблице I. Вероятно, столь существенное расхождение связано с недостаточно полным учетом в работе /8/ процесса гидролиза.

Подвижности иона Bi^{3+} и его оксалатных комплексов обнаруживают линейную зависимость от заряда иона, которую можно приближенно описать уравнением

$$u^0 [\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)_n]^{3-2n} = 1,9 \cdot (3-2n), \quad \text{где } n = 0, 1, 2,$$

что позволяет предполагать близкие величины радиусов и микровязкостей электролитов для этих ионов.

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность В.А.Агееву, любезно предоставившему облученные протонами образцы свинца, а также А.М.Акимовой и В.И.Соболеву за большую техническую помощь при подготовке и проведении экспериментов.

Литература

1. Электромиграционный метод в физико-химических и радиохимических исследованиях. Под ред. В.П.Шведова. М., Атомиздат, 1971.
2. Степанов А.В., Корчемная Е.К. Электромиграционный метод в неорганическом анализе. М., "Химия", 1979.
3. Макарова Т.П., Степанов А.В. Радиохимия, 1977, 19, с.125.
4. Миланов М., Реш Ф., Халкин В.А., Хеннигер Ю., Чан Ким Хунг. ОИЯИ, E12-86-144, Дубна, 1986.
5. Миланов М., Доберенц В., Драйер Р., Ноак М., Халкин В.А. Радиохимия, 1982, 24, с.520.
6. Milanov M., Dobrenz W., Marinov A., Khalkin V.A. J.Radioanal. Nucl. Chem., 1981, 82, p. 101.
7. Миланов М., Маринов А., Чан Ким Хунг, Доберенц В., Халкин В.А. ОИЯИ, 6-83-209, Дубна, 1983.
8. Ledzinska-Kulinska H., Chemia, 1975, 31, p.35.
9. Чиркезова Е.Р., Ватаман И.И. ЖНХ, 1970, 15, с.424.
10. Singh M.K., Srivastava M.N. J.Inorg. Nucl. Chem., 1972, 34, p.2067.
11. Armitage G.M., Dunsmore H.S. J.Inorg. Nucl. Chem., 1973, 35, p.817.
12. Эрлитченко В.П., Виноградова В.Г., Севастьянов Ю.Г. Атомная энергия, 1969, 27, с.349.
13. James F., Roos M. MINUIT Program, CERN Computer Centre, Program Library, Long-Write-Up D-506, D-516, (1971).
14. Lundqvist R., Acta Chem.Scand., 1981, A35, p.31.
15. Ramamoorthy S., Manning P.G. J.Inorg. Nucl. Chem., 1973, 35, p.1571.
16. Дурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М., "Мир", 1979.

Рукопись поступила в издательский отдел
25 апреля 1986 года.

Реш Ф. и др.

P12-86-272

Электромиграция ионов радионуклидов без носителей.
Комплексы висмута в водных растворах щавелевой, фумаровой и янтарной кислот

Электромиграционным методом измерены подвижности радиовисмута без носителя в водных растворах дикарбоновых кислот: щавелевой, фумаровой и янтарной. Математическая обработка экспериментальных данных позволила рассчитать средние величины констант устойчивости и подвижностей комплексных ионов $[\text{BiL}_n]^{3-2n}$. Рассчитаны для оксалатных комплексов $\lg K_1 = 7,68(8)$, $\lg K_2 = 4,81(2)$ и $u^0 [\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)]^+ = +2,26(5) 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1} \text{ В}^{-1}$

$u^0 [\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^- = -1,63(64) 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1} \text{ В}^{-1}$; $\mu = 0,200$; для сукцинатных и фумаратных комплексов $\lg K_1 = 8,67(48)$, $\mu = 0,200$; и $\lg K_1 = 6,90(20)$, $\mu = 0,200$ и $0,250$ соответственно, $T=298,1 \text{ K}$.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1986

Перевод О.С.Виноградовой

Rösch F. et al.

P12-86-272

Electromigration of Carrier-Free Radioisotopes.
Bi (III) Complexes in Aqueous Solutions of Oxalic, Fumaric and Succinic Acid

Ion mobilities of carrier-free radiobismuth $^{205,206}\text{Bi}$ in aqueous solutions of dicarbonic (oxalic, fumaric and succinic) acids have been measured using an electromigration method. Mathematical treatment of experimental data allowed one to obtain mean values of complex formation constants and individual ion mobility of the complex ions $[\text{BiL}_n]^{3-2n}$. Values of $\lg K_1 = 7.68(8)$, $\lg K_2 = 4.81(2)$ and $u^0 [\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)]^+ = +2.26(5) 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ $u^0 [\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^- = -1.63(64) 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$; $\mu = 0.200$, for oxalate complexes; $\lg K_1 = 8.67(48)$, $\mu = 0.200$ and $\lg K_1 = 6.90(20)$, $\mu = 0.200$ and 0.250 ; for succinate and fumarate complexes, respectively, have been calculated; $T=298.1 \text{ K}$.

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Problems, JINR.
Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1986