

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА

P6-86-641

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

ЭЛЕКТРОМИГРАЦИЯ РАДИОЭЛЕМЕНТОВ  
БЕЗ НОСИТЕЛЕЙ

Комплексы  $Yb(III)$  в водных растворах  
щавелевой и винной кислот

Направлено в "Journal of Chromatography"

1986

Электромиграция радиоэлементов без носителей.  
Комплексы Yb(III) в водных растворах щавелевой  
и винной кислот

Прямым измерением скоростей электромиграции ионов иттербия, меченого  $^{169}\text{Yb}$  ( $T_{1/2} = 32,0$  дн.), получены зависимости подвижности  $\Pi$  от концентрации двухзарядных анионов щавелевой и винной кислот в водных растворах с ионной силой 0,01 и температурой 298,1 К. Математическая обработка экспериментальных данных позволила определить концентрационные константы устойчивости оксалатных ( $\text{ox}^{2-}$ ) и тартратных ( $\text{tart}^{2-}$ ) комплексов:  $[\text{Yb}(\text{ox})]^+$ ,  $\lg K_1 = 5,80(5)$ ;  $[\text{Yb}(\text{ox})_2]^-$ ,  $\lg K_2 = 4,06(3)$ ;  $[\text{Yb}(\text{tart})]^+$ ,  $\lg K_1 = 4,61(6)$ . Определены индивидуальные подвижности ионов:  $u_{\text{Yb}^{3+}}^0 = +6,01(5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1} \text{ В}^{-1}$ ;  $u_{[\text{Yb}(\text{ox})]^+}^0 = +2,5(2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1} \text{ В}^{-1}$ ;  $u_{[\text{Yb}(\text{ox})_2]^-}^0 = -2,5(1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1} \text{ В}^{-1}$ ;  $u_{[\text{Yb}(\text{tart})]^+}^0 = +2,3(5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1} \text{ В}^{-1}$ . Показано, что Yb(III) не гидролизует в нейтральных ( $2 \leq \text{pH} \leq 8$ ) растворах.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1986

Перевод О.С.Виноградовой

Rösch F. et al.

Р6-86-641

Electromigration of Carriers - Free Radionuclides.  
Oxalate and Tartrate Complexes of Yb(III) in Aqueous Solutions

Using experimental dependences of electromigration mobilities on oxalate and tartrate ligand concentrations, stability constants ( $K_n$ ) and individual ion mobilities ( $u^0$ ) of Yb(III) complexes have been calculated for solutions with the overall ionic strength 0.01 at 298.1 K:

$$[\text{Yb}(\text{C}_2\text{O}_4)]^+, \lg K_1 = 5.80(5), u^0 = 2.5(2) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$$

$$[\text{Yb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{-}, \lg K_2 = 4.06(3), u^0 = -2.5(1) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$$

$$[\text{Yb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)]^+, \lg K_1 = 4.61(6), u^0 = +2.3(5) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$$

Individual ion mobility of the  $\text{Yb}^{3+}$  ion in the  $2 \leq \text{pH} \leq 8$  interval is  $6.01(5) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ .

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

## Введение

Комплексообразование редкоземельных элементов с органическими лигандами в водных растворах исследовалось с помощью электрофореза неоднократно. Результаты и методические вопросы хорошо рассмотрены в обзорных работах /1-3/. В этих исследованиях электромиграция лантанидов изучалась в растворах фоновых электролитов, которые для устранения конвективных потоков жидкости стабилизировались различными наполнителями: бумагой, гелями, мелкодисперсными порошками. Постановка экспериментов в таких условиях имеет ряд серьезных недостатков (например, см. /2/, с. 126), влияющих на воспроизводимость результатов. Чтобы исключить их, нами была сконструирована и изготовлена электромиграционная ячейка для определения подвижностей ионов радионуклидов без носителей в свободных от наполнителей растворах фоновых электролитов (рис. 1). Ее основными конструктивными особенностями являются, во-первых, непрерывное удаление продуктов электролиза из электродных камер, что обеспечивает неизменный состав электролита в электромиграционной трубке, и, во-вторых, подсоединение электромиграционной трубки к электродным камерам через гидродинамические сопротивления, что исключает возникновение конвективных потоков жидкости, размывающих активную зону. Детали методики и организации эксперимента даны в предыдущих сообщениях /4-6/.

Развернутая экспериментальная проверка нашей электрофоретической установки для прямого измерения скоростей электромиграции ионов в растворах, с ячейкой новой конструкции, была проведена при исследовании процесса гидролиза висмута /7/. Хорошее согласие результатов с имеющимися данными позволило сделать предположение о применимости разработанной нами методики к исследованию других процессов, в том числе к исследованиям комплексообразования ионов металлов с органическими лигандами. Одним из объектов для проверки этого предположения был выбран иттербий, трехзарядный катион которого образует относительно прочные комплексы с анионами щавелевой и винной кислот. Однако данные об их константах устойчивости весьма ограничены /8-11/ (табл. I).

Мы сочли также полезными измерения подвижности иттербия в широком диапазоне концентраций водородных ионов. Это связано с тем, что ранее полученные с помощью электрофореза данные о первых константах

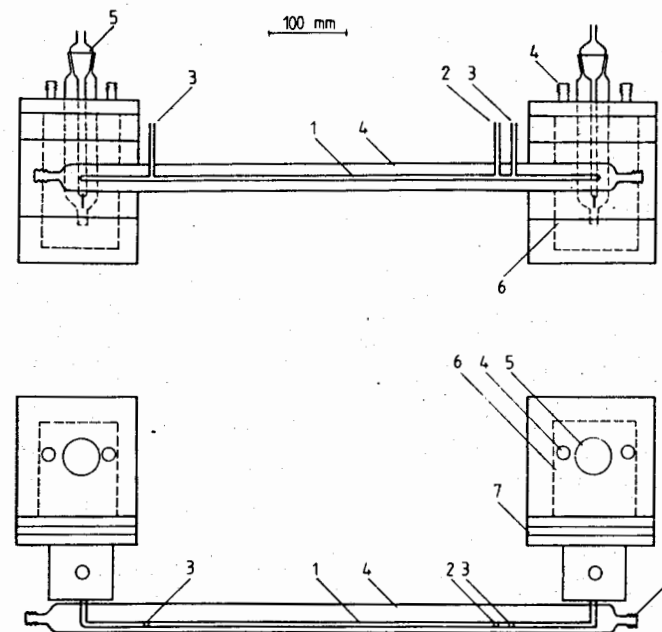


Рис. 1. Схема электромиграционной ячейки: 1 — электромиграционная трубка, 2, 3 — входы в электромиграционную трубку для растворов исследуемого элемента, датчика температуры и измерительных электродов, 4 — патрубки для подачи воды, термостатирующей фоновый электролит в трубке и в камерах, 5 — платиновые электроды для подачи высокого напряжения, 6 — электродные камеры, 7 — фланцы для крепления гидродинамических сопротивлений.

гидролиза  $Y^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$  и  $Nd^{3+}$  /12/ на 4 - 5 порядков отличались от результатов измерений другими методами. О гидролизе  $Yb^{3+}$  в литературе сведений, полученных электромиграционным методом, нет, но они были совершенно необходимы для планирования наших экспериментов.

### Экспериментальная часть

Работа выполнена с радиоактивным препаратом иттербия, содержащим  $^{169}Yb$  ( $T_{1/2} = 32,0$  дн.). Препарат получен при облучении иттербия, обогащенного  $^{168}Yb$  (20%) интенсивным нейтронным потоком ( $2 \cdot 10^{14}$  н.см $^{-2}$ с $^{-1}$ ) в реакторе СМ-2 (НИИАР, г.Дмитровград). Удельная

Таблица I. Константы устойчивости оксалатных (ox) и тартратных (tart) комплексов  $Yb^{3+}$ .

Комплекс	$\mu$	T, K	$\lg K_n$	Лит.
$[Yb(ox)]^+$	0	298, I	7,30	/8/
$[Yb(ox)_2]^-$	"-	"-	4,59	"-
$[Yb(ox)_3]^{3-}$	"-	"-	-1,96	"-
$[Yb(tart)]^+$	0,2	296, I-298, I	3,48(3)	/9/
"-	0,05	298, I	4,26(I0)	/I0/
"-	0	"-	5,29	"-
"-	0, I	293, I	4,58(49)	/II/
$[Yb(tart)_2]^-$	"-	"-	3,04	"-

активность препарата была порядка I мкг/мкг. От возможных активных загрязнений иттербий очищали катионообменной хроматографией с раствором  $\alpha$ -оксизобутирата аммония в качестве элюента /13/. Комплексообразователь удаляли из содержащих иттербий растворов четырехкратным упариванием их досуха с азотной кислотой. В электромиграционную трубку вводили I - 5 мкл активного раствора, ионная сила ( $\mu$ ) и кислотность которого были близки к фоновому электролиту (ФЭ). Подвижности иттербия определялись при температуре 298, I K и постоянном градиенте напряжения  $10 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$  в растворах ФЭ с  $\mu = 0,01$  следующего состава: ФЭI - pH 2-3,  $\text{HNO}_3 / \text{K}_2\text{L}$ ; ФЭII - pH 5,5,  $\text{KNO}_3 / \text{K}_2\text{L}$ ; ФЭIII -  $2 \leq \text{pH} \leq 5,5$ (I),  $\text{H}(\text{K})\text{NO}_3 / \text{K}_2\text{L}$ ; ФЭIV -  $2 \leq \text{pH} \leq 12$ ,  $\text{H}(\text{K})\text{NO}_3 / \text{KOH}$ , где L - шавелевая или винная кислоты. В растворе ФЭIV несколько определений выполнены при  $\mu = 0, I$ . Концентрацию анионов  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  и  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$  рассчитывали на основании следующих концентрационных констант диссоциации шавелевой и винной кислот:  $\text{p}K_1 = 1,31$ ,  $\text{p}K_2 = 3,81$  /14/ и  $\text{p}K_1 = 2,99$ ,  $\text{p}K_2 = 4,81$  /15/ соответственно. Для приготовления растворов ФЭ использовали бидистиллированную воду и реактивы квалификации "чистые для анализа". Детали методики описаны в наших предыдущих сообщениях /4-7/.

### Результаты

Гидролиз  $Yb(III)$ . Постоянная величина подвижности иттербия  $u_{Yb}^{0,3+} = 6,03(22) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1} \text{ В}^{-1}$  при  $2 \leq \text{pH} \leq 8,5$  (рис. 2) позволяет сделать заключение о том, что в этом интервале концентраций водородных ионов он не гидролизуется. Следовательно, мольная доля трехзарядного иона в растворе  $\alpha_{Yb^{3+}} = I$ . В слабощелочных растворах при pH=9 - 10 элемент адсорбируется на стекле электромиграционной трубки, что приводит к

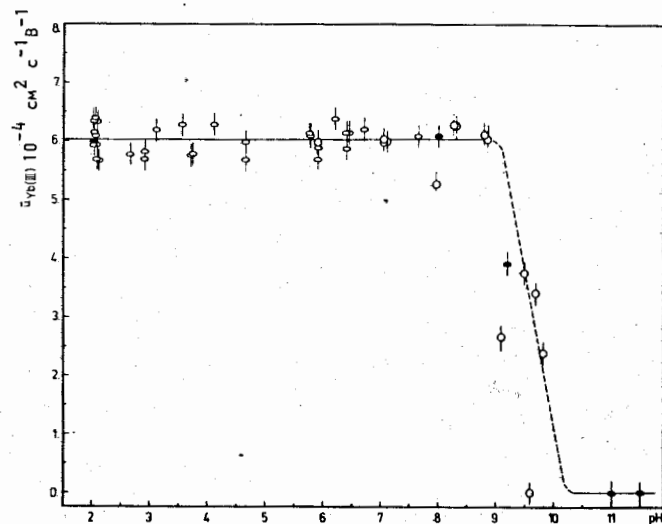


Рис. 2. Зависимость подвижности иттербия от pH водного нитратного раствора фоновое электролита. Ионная сила  $\mu = 0, I$  (o),  $\mu = 0,01$  (□) и  $\mu = 0,01 + 1 \cdot 10^{-5} \text{ M } Yb(NO_3)_3$  (●), 298, I K.

нарушению динамического равновесия между гидрооксокомплексами иттербия в растворах ФЭ и, следовательно, к невоспроизводимым результатам измерений. Анализ экспериментальных данных, показанных на рис. 2, позволяет сделать вывод о том, что для первой константы гидролиза  $Yb^{3+}$   $\text{p}K_1 \approx 9$ . Эта величина - одного порядка с известными константами для трехзарядных ионов иттербия и других лантанидов, которые были определены иными, не электрофоретическими, методами /12/.

Оксалатные комплексы  $Yb(III)$ . Изменение подвижности иттербия в зависимости от концентрации оксалатионов (рис. 3) происходит совершенно одинаково как в кислых (pH 2-3), так и в растворах, близких к нейтральным (pH 5,5). Это можно интерпретировать, во-первых, как подтверждение вывода о том, что  $Yb^{3+}$  не гидролизуется в нейтральных растворах, и, во-вторых, как указание на относительно слабое комплексообразование иттербия с кислым анионом  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$ , концентрация которого при pH 2 почти на два порядка больше, чем  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ . При концентрациях оксалатиона больше  $10^{-4} \text{ M}$  брутто-подвижность иттербия имеет отрицательное значение, что однозначно указывает на образование комплексных анионов  $[Yb(\text{C}_2\text{O}_4)_n]^{3-2n}$  с  $n > I$ .

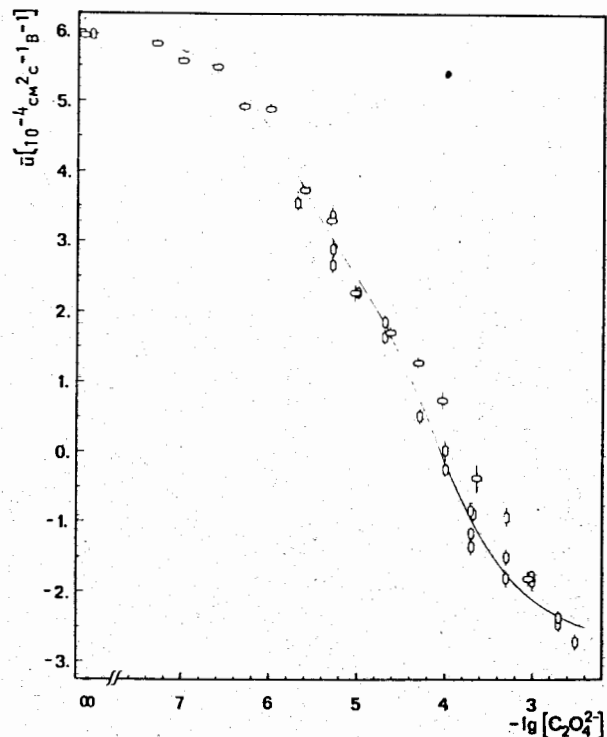
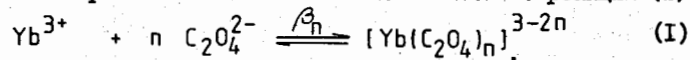


Рис. 3. Зависимость подвижности иттербия от концентрации оксалатона в водных нитратных растворах фонового электролита при pH 2-3 (○) и pH 5,5 (○),  $\mu = 0,01$ , 298,1 К.

При интерпретации экспериментальных данных (рис. 3) мы исходили из предположения о том, что в растворах ФЭ подвижность иттербия определяется только образованием оксалатных комплексов по реакции (I):



где  $n = 1, 2$ .

В соответствии с реакцией (I) брутто-подвижность иттербия в оксалатных растворах будет описываться уравнением (2):

$$\bar{u}_{\text{Yb(III)}} = \frac{u_{\text{Yb}^{3+}}^0 + u_{\text{YbL}^+}^0 \cdot K_1 [\text{L}^{2-}] + u_{\text{YbL}_2^-}^0 \cdot K_1 K_2 [\text{L}^{2-}]^2}{1 + K_1 [\text{L}^{2-}] + K_1 K_2 [\text{L}^{2-}]^2}, \quad (\text{2})$$

где  $u_i^0$  - индивидуальные подвижности иттербий-содержащих ионов, образующих равновесную систему,  $K_1$  и  $K_2$  - первая и вторая ступенчатые

концентрационные константы устойчивости комплексов иттербия,  $[\text{L}^{2-}]$  - концентрация иона комплексобразователя, в данном случае оксалатона.

Математическая обработка полученных нами зависимостей  $\bar{u}_{\text{Yb(III)}} = f([\text{L}^{2-}])$  в соответствии с уравнением (2) была проведена методом наименьших квадратов по программе MINUIT /16/. При обработке были объединены измерения, выполненные в растворах ФЭI и ФЭII. Результаты расчетов приведены в таблице 2.

Сплошной линией на рис. 3 показана зависимость  $\bar{u}_{\text{Yb(III)}} = f([\text{L}^{2-}])$ , рассчитанная по уравнению (2) с использованием величин  $K_n$  и  $u_i^0$ , приведенных в таблице 2.

Таблица 2. Величины ступенчатых концентрационных констант устойчивости оксалатных и тартратных комплексов Yb(III) и индивидуальных подвижностей иттербий-содержащих ионов, рассчитанные на основании экспериментальных зависимостей  $\bar{u}_{\text{Yb(III)}} = f([\text{L}^{2-}])$ ;  $\mu = 0,01$ ,  $T = 298,1$  К.

Ион	$\lg K_n$ ( $K_n$ в л·моль <sup>-1</sup> )	$u_i^0$ ( $10^{-4} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{В}^{-1}$ )
$\text{Yb}^{3+}$	-	+5,92(8)
$[\text{Yb}(\text{ox})]^+$	5,80(5)	+2,49(24)
$[\text{Yb}(\text{ox})_2]^-$	4,06(3)	-2,53(10)
$\text{Yb}^{3+}$	-	+5,98(8)
$[\text{Yb}(\text{tart})]^+$	4,61(6)	+2,25(53)

Тартратные комплексы Yb(III). Полученные нами экспериментальные зависимости подвижности иттербия от концентрации тартратона в растворах ФЭI, ФЭII, ФЭIII, показаны на рис. 4. Так же, как и в оксалатсодержащих растворах ФЭ, на брутто-подвижность иттербия не влияет концентрация водородных ионов, что, в данном случае, также указывает на слабое комплексобразование иттербия с анионом  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6^-$ . Во всем исследованном нами интервале концентрации тартратонов подвижность иттербия имела положительное значение, что мы интерпретировали в данном случае как отсутствие вклада анионных комплексов в брутто-подвижность элемента. Поэтому, чтобы иметь возможность провести математическую обработку данных в соответствии с уравнением (2) по программе, написанной для оксалатных растворов, мы были вынуждены задать индивидуальную подвижность аниона  $\text{Yb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2^-$  равной подвижности аналогичного по строению оксалатного комплекса:  $u_{\text{YbL}_2^-}^0 = -2,5(5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{В}^{-1}$ . Результаты расчетов приведены в таблице 2. Сплошная кривая на рис. 4 - это зависимость  $\bar{u}_{\text{Yb(III)}} = f([\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}])$ , рассчитанная с использованием найденных величин  $K_1$  и  $u_i^0$  по уравнению (2).

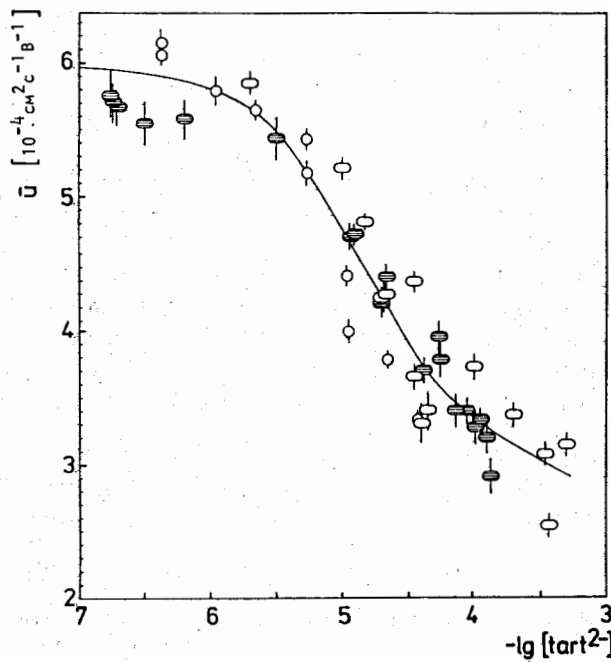


Рис. 4. Зависимость подвижности иттербия от концентрации тартратона в водных нитратных растворах фонового электролита при pH 2-3 (○), pH 5,5 (□),  $2 \leq \text{pH} \leq 5,5$  (⊙),  $\mu = 0,01$ , 298,1 К.

#### Обсуждение результатов

В таблице I приведены термодинамические константы устойчивости оксалатных комплексов иттербия, определенные на основании данных о растворимости оксалата иттербия в растворах с различной концентрацией оксалатона и ионной силой /8/. Для сравнения с ними наши концентрационные константы следовало экстраполировать к  $\mu = 0$ , для чего мы использовали уравнение (3), в котором зависимость коэффициентов активности ионов, участвующих в равновесной ассоциации, от ионной силы раствора, учитывается по эмпирической формуле Дэвиса /17/:

$$\lg K_n^0 = \lg K_n^\mu - \Delta z^2 A \left( \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0,2\mu \right) /18/, \quad (3)$$

где в нашем случае величины  $\Delta z^2$  равны -12 и -4 при расчете  $\lg K_1^0$

и  $\lg K_2^0$  соответственно,  $\mu = 0,01$ , A - коэффициент в уравнении Дебая-Хюккеля, равный при 298,1 К для водных растворов 0,511.

Для оксалатных комплексов рассчитанные по уравнению (3) величины  $\lg K_1^0 = 6,34(5)$  и  $\lg K_2^0 = 4,24(5)$  вполне удовлетворительно согласуются с результатами работы /8/, с учетом принципиальных различий в методике определения констант и сделанных при этом допущениях. Значительно лучше совпадение нашей экстраполированной величины первой константы устойчивости тартратного комплекса иттербия  $\lg K_1^0 = 5,15(6)$  с аналогичными величинами, определенными ранее: 5,12(3) /9/, 5,31(10) /10/, 5,29 /11/. Эти результаты приводят к заключению о том, что по разработанной нами методике прямого измерения скоростей электромиграции ионов в растворах относительно просто получают хорошо воспроизводимые экспериментальные данные, необходимые для расчета достоверных величин констант комплексообразования ионов металлов с различными лигандами.

Новыми и, по нашему мнению, интересными являются сведения, относящиеся к подвижностям ионов, содержащих иттербий. Прежде всего постоянная подвижность  $\text{Yb}^{3+}$  позволяет сделать вывод о негидролизуемости  $\text{Yb(III)}$  в растворах с  $\text{pH} < 8$  и  $\mu = 0,1 - 0,01$ . Следовательно, в этой серии экспериментов определена величина индивидуальной подвижности трехзарядного иона иттербия  $u_{\text{Yb}^{3+}}^0 = 6,03(22) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ . Такие же величины для  $u_{\text{Yb}^{3+}}^0$  были получены при математической обработке зависимостей брутто-подвижности иттербия в оксалатных и тартратных растворах (табл. 2). Далее, рассчитанные индивидуальные подвижности однозарядных (положительных и отрицательных) оксалатных и тартратных комплексов иттербия, несмотря на существенную разницу в их строении и составе, оказались практически одинаковыми по абсолютным величинам (табл. 2). Это дает основание для предварительного заключения о том, что главным фактором, влияющим на скорость миграции комплексного иона металла с органическими лигандами, является его заряд. Но для окончательных выводов, очевидно, требуется более широкая экспериментальная проверка.

#### Литература

1. Электромиграционный метод в физико-химических и радиохимических исследованиях. Под ред. В.П.Шведова, Атомиздат, М., 1971.
2. Макарова Т.П., Степанов А.В. Радиохимия, 1977, 19, 125.
3. Степанов А.В., Корчемная Е.К. Электромиграционный метод в неорганическом анализе. Химия, М., 1979.
4. Milanov M., Doberenz W., Marinov A., Khalkin V.A. J.Radioanal. Nucl. Chem, 1981, 82, 101.

5. Миланов М., Доберенц В., Драйер Р. и др. Радиохимия, 1982, 24, 520.
6. Миланов М., Маринов А., Чан Ким Хунг и др. Сообщение ОИЯИ, 6-83-209, Дубна, 1983.
7. Миланов М., Рёш Ф., Халкин В.А. и др. ОИЯИ, E12-86-144, Дубна, 1986.
8. Crouthamel C.E., Martin D.S. J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 1382; 1951, 73, 569.
9. Дивиденко Н.К., Дерибон В.Ф. Журнал неорг. химии, 1966, II, 99.
10. Шабанова Г.Н., Скорик Н.А. Журнал общей химии, 1972, 42, 204.
11. Добрынина Н.К., Мартыненко Л.Н., Спицин В.И. Изв. АН СССР, сер.хим., 1968, № 10, 2203.
12. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. Атомиздат, М., 1979, с.62.
13. Khalkin V.A., Lebedev N.A., J. Radioanal. Nucl. Chem., 1985, 88, 155.
14. Armitage G.M., Dunsmore H.S., Inorg. Nucl. Chem., 1973, 35, 817.
15. Комунова Т.Б., Качков Л.С. Журнал неорг. химии, 1973, 18, 1527.
16. James F., Roos M., CERN Computer 6000 Series Program Library, Lond-Write-Up D 506, D 516, (1971).
17. Davies C.W. Ion association, Butterworth, London, 1962, p.39.
18. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. Высшая школа, М., 1982, с.261.

Рукопись поступила в издательский отдел  
29 сентября 1986 года.