

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

P6-86-646

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

ЭЛЕКТРОМИГРАЦИЯ РАДИОЭЛЕМЕНТОВ
БЕЗ НОСИТЕЛЕЙ

Константы устойчивости и подвижности
комплексов La(III)
с оксалат- и тартратонами в водных растворах

Направлено в "Journal Radioanalytical
and Nuclear Chemistry; Articles"

1986

Электромиграция радиоэлементов без носителей.
Константы устойчивости и подвижности комплексов La(III)
с оксалат- и тартратными в водных растворах

Путем прямого измерения скоростей электромиграции лантана-140 ($T_{1/2}=40,3$ ч.) без носителя получены зависимости подвижности (\bar{u}) от концентрации двухзарядных ионов щавелевой и винной кислот в водных растворах с ионной силой 0,01 и температурой 298,1 К. На основе экспериментальных данных рассчитаны концентрационные константы устойчивости и индивидуальные подвижности u_i^0 оксалатных и тартратных комплексов La(III):

$$[La(C_2O_4)]^+, \lg K_1 = 5,63(9), u^0 = +1,95(15) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1} \text{ В}^{-1}$$

$$[La(C_2O_4)_2]^{-}, \lg K_2 = 4,05(19), u^0 = -1,76(20) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1} \text{ В}^{-1}$$

$$[La(C_4H_4O_6)]^+, \lg K_1 = 4,40(5), u^0 = +1,99(18) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1} \text{ В}^{-1}.$$

Проведено сравнение полученных результатов с литературными данными. Рассчитана предельная подвижность La^{3+} : $u(\mu=0)_{La^{3+}} = +6,9(1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1} \text{ В}^{-1}$.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1986

Перевод О.С.Виноградовой

Rösch F. et al.

P6-86-646

Electromigration of Carrier Free Radionuclides.
Oxalate and Tartrate Complexes of La(III) in Aqueous
Solution

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

$$[La(C_2O_4)]^+, \lg K_1 = 5.63(9), u^0 = +1.95(15) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$$

$$[La(C_2O_4)_2]^{-}, \lg K_2 = 4.05(19), u^0 = -1.76(20) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$$

$$[La(C_4H_4O_6)]^+, \lg K_1 = 4.40(5), u^0 = +1.99(18) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}.$$

The limiting individual ion mobility of La^{3+} has been determined: $u(\mu=0)_{La^{3+}} = +6.9(1) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$.

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

Экспериментальная часть

Электрофорез ионов в водных растворах – один из эффективных аналитических методов исследования равновесных процессов, таких, как гидролиз, комплексообразование, окислительно-восстановительные реакции /1-3/. Для этих целей нами была разработана новая методика низковольтного зонного электрофореза в растворах фоновых электролитов, позволяющая проводить прямые измерения скоростей миграции радионуклидов /4-7/. Ее основное отличие от применявшихся ранее в том, что ионы мигрируют в водном растворе, свободном от мелкодисперсных наполнителей, которые применяются для подавления конвективных потоков жидкости в электромиграционной трубке. Мы же для этой цели воспользовались гидродинамическими сопротивлениями, изготовленными из ядерных ультрафильтров с диаметром отверстий около 0,03 мкм. Сопротивления закрывали электромиграционную трубку с двух концов, оставляя внутренний ее объем совершенно свободным /7/. Подвижности ионов в данном случае являются функциями только физико-химических свойств растворов.

Первые эксперименты по проверке применимости новой методики к исследованию процессов гидролиза и комплексообразования ионов металлов были поставлены с радионуклидами висмута и иттербия /8-10/. Были определены подвижности ионов, образующих равновесные системы, величины констант гидролиза и комплексообразования с анионами некоторых дикарбоновых кислот.

Константы гидролиза висмута и комплексообразования иттербия с оксалат- и тартрат-анионами были в хорошем согласии с литературными данными /11-13, 19, 22/. Тем не менее, мы сочли нужным продолжить серию экспериментов с трехвалентными катионами, выбрав в качестве объекта исследований La(III). Для лантана были неоднократно определены различными методами константы устойчивости комплексов с анионами щавелевой и винной кислот /14-21/. Это являлось для нас очень важным, так как давало более обширный, чем в предыдущих случаях, материал для сравнения и оценки наших результатов.

Цель настоящей работы – измерения подвижности лантана в растворах комплексообразователей и получение, после математической обработки экспериментальных данных, величин констант устойчивости и подвижностей ионов, образующих равновесные системы, а также сравнение их с литературными данными.

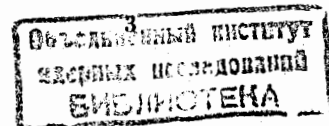
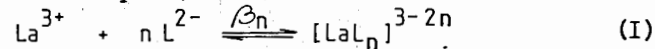
Работа выполнена с радионуклидом ^{140}La ($T_{1/2} = 40,3$ ч), генератором которого был ^{140}Ba без носителя, нанесенный на катионообменную смолу Дауэкс 50x8. Радиобарий приобретен во В/О "Изотоп" (Москва). От бария лантан отделяли путем элюирования раствором 0,5 моль/л α -оксиизобутирата аммония. Комплексообразователь удаляли при многократном упаривании элюата с HNO_3 (1 моль/л) и получали рабочий раствор ^{140}La без носителя с удельной активностью около 5 Гбк/мл и $\text{pH} \approx 2$. Электромиграцию лантана измеряли в растворах фоновых электролитов (ФЭ) следующего состава:

ФЭ I	- $\text{H}(\text{K})\text{NO}_3$	/	$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$; $\mu = 0,01$, $2 < \text{pH} < 3,5$
ФЭ II	- $\text{H}(\text{K})\text{ClO}_4$	/	$\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$; $\mu = 0,01$, $2,8 < \text{pH} < 3,5$
ФЭ III	- HNO_3	; $7 \cdot 10^{-4}$	- $2,5 \cdot 10^{-1}$	моль/л
ФЭ IV	- HClO_4	; $9 \cdot 10^{-4}$	- $4,3 \cdot 10^{-2}$	моль/л
ФЭ V	- $\text{H}(\text{K})\text{NO}_3$; $\mu = 0,02$		$2 < \text{pH} < 3,5$
ФЭ VI	- $\text{H}(\text{K})\text{ClO}_4$; $\mu = 0,01$		$2 < \text{pH} < 3,5$

Для их приготовления использовали бидистиллированную воду и реактивы квалификации ч.д.а. Все эксперименты выполнены при 298,1 К. Концентрации двухзарядных оксалат- и тартрат-ионов $[\text{L}^{2-}]$ рассчитаны исходя из концентрационных констант диссоциации щавелевой и винной кислот /22, 23/. Организация эксперимента и детали методики изложены в наших предыдущих работах /7-10/.

Результаты

При анализе результатов экспериментов мы исходили из предпосылок, что, во-первых, комплексообразование лантанидов с однозарядными анионами дикарбоновых кислот HL^- существенно менее вероятно, чем с L^{2-} и, во-вторых, что гидрооксокомплексы лантана не образуются в растворах с $\text{pH} < 3,5$. Основанием для первой предпосылки послужили результаты нашей предыдущей работы /10/, в которой было показано, что брутто-подвижности иттербия в интервале $2 < \text{pH} < 5,5$ зависят только от концентрации L^{2-} . Вторая предпосылка подтверждается постоянными подвижностями при $2 \approx \text{pH} \approx 3,5$; $+5,65(10) \cdot 10^{-4} \text{cm}^2 \text{c}^{-1} \text{B}^{-1}$ в нитратных и $+6,15(10) \cdot 10^{-4} \text{cm}^2 \text{c}^{-1} \text{B}^{-1}$ в перхлоратных растворах (ФЭ III и ФЭ IV). Следовательно, подвижность La(III) в оксалатных и тартратных растворах обусловливается только реакцией (I):



В соответствии с основным уравнением электромиграции брутто-подвижность лантана ($\bar{u}_{La(III)}$) определяется индивидуальными подвижностями ионов, образующих равновесную систему ($u_{[LaL_n]}^0$; $n=0-2$) и их мольными долями (α):

$$\bar{u}_{La(III)} = \sum_{n=0}^2 u_{[LaL_n]}^0 \alpha_{[LaL_n]}^{3-2n} \quad (2)$$

В развернутом виде уравнение (2) приобретает следующую форму:

$$\bar{u}_{La(III)} = \frac{u_{La^{3+}}^0 + u_{LaL^+}^0 \cdot K_1 [L^{2-}] + u_{LaL_2^-}^0 \cdot K_1 K_2 [L^{2-}]^2}{1 + K_1 [L^{2-}] + K_1 K_2 [L^{2-}]^2} \quad (3)$$

где K_1 и K_2 - ступенчатые стехиометрические константы устойчивости комплексов лантана.

Оксалатные комплексы La(III). Брутто-подвижность La(III) в зависимости от концентрации $C_2O_4^{2-}$ в растворе ФЭI показана на рис. 1.

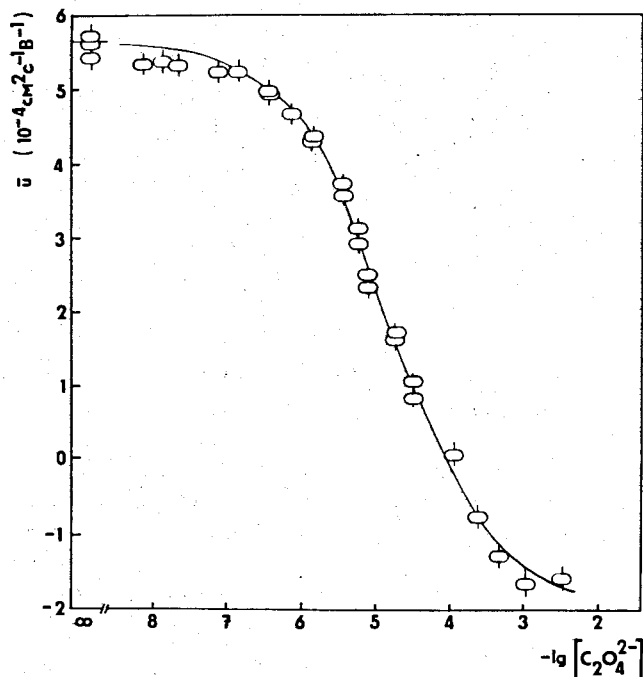


Рис. 1. Подвижность $^{140}La(III)$ в зависимости от концентрации оксалатионов в растворе $H(K)ClO_4/K_2C_2O_4$. $\mu = 0,01$, $2 \leq pH \leq 3,5$, $T = 298,1 K$.

Наблюдалась как положительная, так и отрицательная подвижности комплексных ионов. Для расчета индивидуальных подвижностей и констант устойчивости моно- и диоксалатных комплексов лантана была проведена математическая обработка экспериментальной зависимости $\bar{u}_{La(III)} = f([L^{2-}])$ методом наименьших квадратов по программе MINUIT^{24/} в соответствии с формулой (3). Полученные величины подвижностей и констант приведены в таблице I.

Таблица I. Величины стехиометрических констант устойчивости и индивидуальных подвижностей оксалатных и тартратных комплексов $La(III)$, $\mu = 0,01$, $T = 298,1 K$.

Фоновый электролит	Ион	u_i^0 ($10^{-4} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1} \text{ В}^{-1}$)	$\lg K_n$ (K л·моль $^{-1}$)
$H(K)NO_3 /$ $K_2C_2O_4$ $2 \leq pH \leq 3,5$	La^{3+}	+5,65(10)	-
	LaL^+	+1,95(15)	5,63(9)
	LaL_2^-	-1,76(20)	4,05(19)
$H(K)ClO_4 /$ $K_2C_4H_4O_6$ $2,8 \leq pH \leq 3,5$	La^{3+}	+6,15(10)	-
	LaL^+	+1,99(18)	4,42(5)

Тартратные комплексы La(III). Брутто-подвижности La(III) в зависимости от концентрации $C_4H_4O_6^{2-}$ в растворе ФЭII показаны на рис. 2. В отличие от оксалатных растворов, во всем исследованном интервале концентраций $C_4H_4O_6^{2-}$ подвижность имела положительный знак. Экспериментальные результаты обрабатывались по той же программе, что и в предыдущем случае, но для этого потребовалось принять в формуле (3) $u_{LaL_2^-}^0 = -2,0(1,0) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1} \text{ В}^{-1}$. При выборе этой величины мы исходили из предположения, что подвижности оксалатных и тартратных анионных комплексов лантана примерно равны. Полученные величины подвижностей и константы K_1 приведены в таблице I.

Рассчитанные для растворов ФЭI и ФЭII функции $\bar{u}_{La(III)} = f(K_1; K_2; u_{[LaL_n]}^0; [L^{2-}])$ - сплошные линии на рис. 1 и 2 хорошо совпадают с экспериментальными точками.

Индивидуальные подвижности ионов

Наиболее интересным и неожиданным для нас результатом была различная подвижность иона La^{3+} в перхлоратных и нитратных растворах: +6,15(10) и +5,65(10) $\cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1} \text{ В}^{-1}$ соответственно. Эти величины получились одинаковыми, как при прямых измерениях в растворах с постоянной ионной силой и переменной кислотностью без комплексообразователей

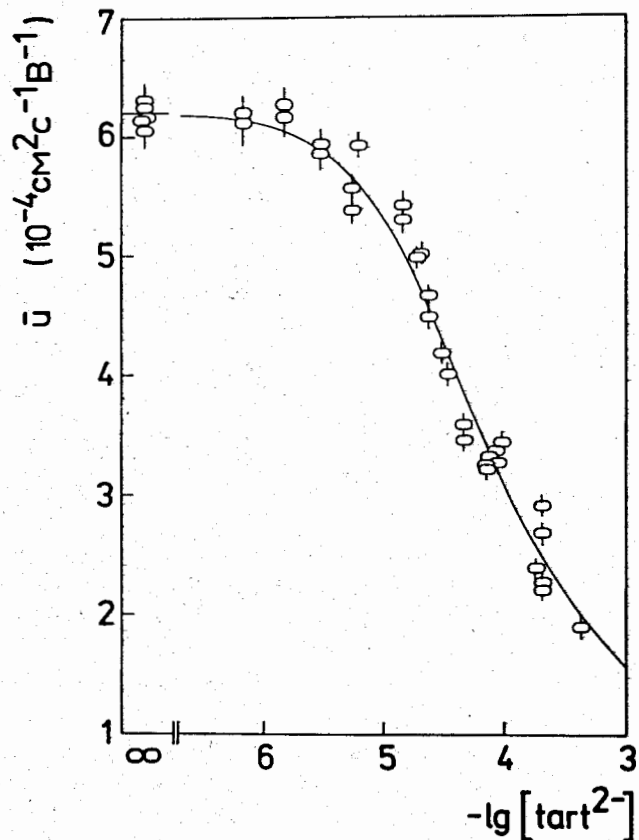


Рис. 2. Подвижность La^{3+} (III) в зависимости от концентрации оксалатионов в растворе $\text{H}(\text{K})\text{ClO}_4/\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, $\mu = 0,01$, $2,8 \leq \text{pH} \leq 3,5$, $T = 298,1 \text{ K}$.

(ФЭУ и ФЭУ), так и при математической обработке экспериментальных зависимостей брутто-подвижности лантана от концентрации комплексообразователей в растворах (ФЭИ и ФЭП).

Чтобы получить дополнительные данные о влиянии химического состава электролита на подвижность иона La^{3+} , были поставлены эксперименты по изучению электромиграции лантана в хлорно- и азотнокислых растворах переменной концентрации (ФЭШ и ФЭУ). Результаты представлены на рис. 3. По ним были рассчитаны величины предельных подвижностей ($u_{\text{La}^{3+}}^{\mu=0}$) трехзарядного иона лантана методом наименьших квадратов по программе MINUIT, на основе уравнения Джонсона-Долеа /27/

$$u_{\text{La}^{3+}}^{\mu} = u_{\text{La}^{3+}}^{\mu=0} - \frac{A\sqrt{\mu}}{1 + N\sqrt{\mu}} - B\mu, \quad (4)$$

где A , B и N - независимые параметры. Расчеты дали одинаковые величины $u_{\text{La}^{3+}}^{\mu=0}$ для обоих электролитов: $+6,85(7) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ c}^{-1} \text{ V}^{-1}$ (ФЭШ) и $+6,92(10) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ c}^{-1} \text{ V}^{-1}$ (ФЭУ).

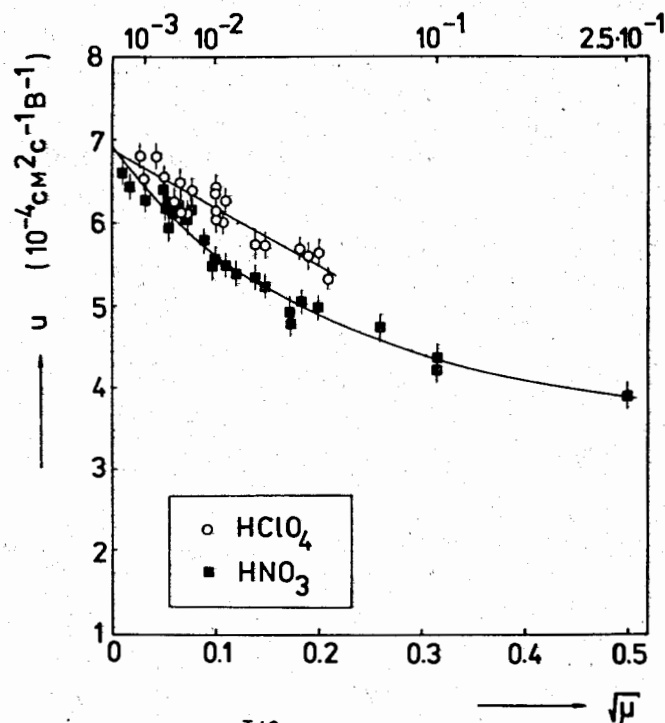


Рис. 3. Подвижность La^{3+} (III) в зависимости от ионной силы растворов HNO_3 ($7 \cdot 10^{-4} - 2,5 \cdot 10^{-1}$ моль \cdot л $^{-1}$) и HClO_4 ($9 \cdot 10^{-4} - 4,3 \cdot 10^{-2}$ моль \cdot л $^{-1}$), $T = 298,1 \text{ K}$. Сплошными линиями показаны функции $u = f(\mu)$, рассчитанные по уравнению (4) /27/.

Обсуждение результатов

Выполненные эксперименты и математическая обработка экспериментальных данных позволили нам получить величины стехиометрических констант устойчивости оксалатных и тартратных комплексов лантана. Для

сравнения с аналогичными константами, приведенными в литературе, их было необходимо экстраполировать к нулевой ионной силе. С этой целью мы воспользовались эмпирической формулой Дэвиса /25,26/:

$$\lg K_n = \lg K_n^0 + \Delta z^2 A \left(\frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0,2 \mu \right), \quad (5)$$

где K_n^0 - термодинамическая константа устойчивости, Δz^2 - разница сумм квадратов зарядов ионов - продуктов равновесной реакции и ионов, вступающих в реакцию (в нашем случае при расчете $\lg K_1$ и $\lg K_2 = -12$ и -4 соответственно), A - коэффициент в уравнении Дебая-Хюккеля, равный 0,511 для водных растворов при 298,1 К.

Термодинамические константы, полученные в результате экстраполяции, приведены в таблице 2. Они хорошо согласуются с величинами констант устойчивости аналогичных комплексов лантана, определенных другими

Таблица 2. Термодинамические константы устойчивости оксалатных и тартратных комплексов La(III) , $T = 298,1 \text{ K}$.

Лиганд	Метод	$\lg K_1^0$	$\lg K_2^0$	Литература
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	распр.	6,1(2)	4,2	/14/
	распр.	6,4	4,2	/15/
	раствор.	7,4	-	/16/
	эл.мигр.	6,1(I)	3,6	/17/
	амп.	6,2(I)	-	/18/
	эл.мигр.	6,2(I)	4,2(2)	наст.раб.
$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$	ст.эл.	4,5	-	/19/
	ст.эл.	4,6	2,99	/20/
	ст.эл.	5,0	3,5	/21/
	ст.эл.	4,77	-	/22/
	эл.мигр.	4,9(I)	-	наст.раб.

распр. - распределение между двумя фазами.

раствор. - растворение осадка оксалата лантана.

эл.мигр. - электромиграция.

амп. - амперометрия.

ст.эл. - измерения со стеклянным электродом.

методами. Это совпадение подтверждает допустимость применения нашей электромиграционной методики, в сочетании с математической обработкой экспериментальных данных, как для исследования процессов комплексообразования радиоэлементов без носителей, так и для определения индивидуальных подвижностей ионов, образующих равновесную систему. Последнее

представляется особенно интересным, поскольку подойти к решению данной задачи другими методами, по-видимому, нельзя. Рассчитанные нами подвижности оксалатных и тартратных комплексов La(III) близки к подвижностям аналогичных комплексов Bi(III) и Yb(III) , и приблизительно в три раза меньше подвижностей ионов Me^{3+} . Это еще раз подтверждает сделанное ранее заключение /9,10/ о том, что скорость миграции комплексных ионов металлов с органическими лигандами, в основном, зависит от заряда ионов (таблица 3).

Таблица 3. Корреляция между величинами подвижностей $u_{\text{LaL}_n}^{3-2n}$ и зарядами $z_{\text{LaL}_n}^{3-2n}$ ионов, образующих равновесные системы в оксалат-(ФЭI) и тартрат-содержащих (ФЭII) электролитах.

L^{2-}	$\frac{u_{\text{La}^{3+}} z_{\text{LaL}^+}}{u_{\text{LaL}^+} z_{\text{La}^{3+}}}$	$\frac{u_{\text{La}^{3+}} z_{\text{LaL}_2^-}}{u_{\text{LaL}_2^-} z_{\text{La}^{3+}}}$	$\frac{u_{\text{LaL}^+} z_{\text{LaL}_2^-}}{u_{\text{LaL}_2^-} z_{\text{LaL}^+}}$
	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0,97(9)	1,07(14)
$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$	1,03(11)	-	-

Предельная подвижность иона La^{3+} , рассчитанная на основании экспериментальных данных, показанных на рис. 3 $u_{\text{La}^{3+}}^{\mu=0} = +6,9(1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1} \text{ В}^{-1}$, оказалась меньше, чем определенная ранее кондуктометрическим методом: $+7,2(1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1} \text{ В}^{-1}$ /28,29/. Но она точно совпадала с последней опубликованной величиной: $+6,86(5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1} \text{ В}^{-1}$ /30/.

Этот результат хорошо иллюстрирует возможности разработанного нами метода определения подвижностей радиоэлементов прямыми измерениями их скоростей миграции в растворах фоновых электролитов.

Литература

1. Электромиграционный метод в физико-химических и радиохимических исследованиях. Под ред. В.П.Шведова, М., Атомиздат, 1971.
2. Макарова Т.П., Степанова А.В. "Радиохимия", 1977, т.19, с.125-146.
3. Степанова А.В., Корчемная Е.К. Электромиграционный метод в неорганическом анализе. М., Химия, 1979.
4. Milanov M., Doberezn W., Marinov A., Khalkin V.A. J.Radioanal Nucl. Chem. 1981, v.82, p.101-109.
5. Миланов М., Доберенц В., Драйер Р., Ноак М., Халкин В.А. Радиохимия, 1982, т.24, с.520-524.
6. Миланов М., Маринов А., Чан Ким Хунг, Халкин В.А. ОИЯИ, 6-83-209, Дубна, 1983.

7. Миланов М., Чан Ким Хунг и др. ОИЯИ, Р6-86-549, Дубна, 1986.
8. Milanov M., Rösch F. et al. JINR E12-86-144, Dubna, 1986.
9. Рёш Ф., Чан Ким Хунг, Миланов М., Халкин В.А., ОИЯИ, Р12-86-272, Дубна, 1986.
10. Рёш Ф., Чан Ким Хунг и др. ОИЯИ, Р6-86-641, Дубна, 1986.
11. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. Атомиздат, М., 1979, с.110-123.
12. Crouthamel C.E., Martin D.S., J.Amer. Chem. Soc. 1950, v. 72, p.1382, 1951, v. 73, p.569.
13. Добрынина Н.К., Мартыненко Л.Н., Спицин В.И. Изв. АН СССР, сер.хим. 1968, № 10, с.2203.
14. Sekine T., Acta Chem. Scand., 1965, v.19, p.1476.
15. Aziz A., Lyle S. J.J.Inorg. Nucl. Chem. 1970, v.32, p.1925.
16. Меркушева С.А., Кумок В.Н., Скорин Н.А., Серебренников В.В. Радиохимия, 1970, т.12, с.175.
17. Степанов А.В. Журнал неорг. химии, 1971, т.16, с.2981-2985.
18. Михайлюк Ю.М., Гордиенко В.И. Журнал неорг. химии, 1972, т. 17, с.1287.
19. Давиденко Н.К., Дерибон В.Ф. Журнал неорг. химии, 1966, т. II, с 53.
20. Dunsmore H.S., Midgley D. J.Chem. Soc, Dalton, 1972, p.1138.
21. Ramamoorthy S., Manning P.G. J.Inorg. nucl. Chem, 1972, v. 34, p.1977.
22. Шабанова Г.Н., Скорин Н.А. Журнал общ. химии, 1972, т. 42, с.204.
23. Чубакова Е.И., Скорин И.А. Журнал неорг. химии, 1973, т. 18, с .2733.
24. James F., Roos M. CERN Computer 6000 Series Program Library, Long-Write-Up, 1971, D 506, D 516.
25. Davies C.W. Ion association, Butterworth, London, 1962, p.39.
26. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М., Высшая школа, 1982, с.261.
27. Jones G., Dole M. J.Amer. Chem. Soc. 1930, v.52, p.2245.
28. James J.C., Monk C.B. Trans. Farraday Soc. 1950, v.46, p.1041.
29. Spedding F.H., Porter P.E., Right J.M. J. Amer. Chem. Soc. 1952, v. 74, p.2055.
30. Halla J.M., David F. Bull. Soc. Chim France 1984, No 3/4, 1 - 85.

Рукопись поступила в издательский отдел
30 сентября 1986 года.