

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА

P6-87-190

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

ЭЛЕКТРОМИГРАЦИЯ РАДИОНУКЛИДОВ  
БЕЗ НОСИТЕЛЕЙ.

НЕЙТРАЛЬНЫЕ ИОДИДНЫЕ И БРОМИДНЫЕ  
КОМПЛЕКСЫ  $^{201}\text{Tl(I)}$  БЕЗ НОСИТЕЛЯ  
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Направлено в журнал "Isotopenpraxis"

1987

## Введение

Непрочные комплексы таллоиона с галлоидами и другими однозарядными лигандами ранее изучались различными группами авторов<sup>/1-9/</sup>. Ими было установлено образование моноядерных комплексов с числом лигандов от 1 до 4, а для иодидных ассоциатов даже до 6.

В большинстве работ объектами исследований были труднорастворимые соли  $Tl(I)$ . Определялась зависимость их растворимости от концентрации анионов-лигандов в растворах с переменной и постоянной высокой ионной силой ( $\mu$ ). Исходя из кривых растворимости, можно было рассчитать состав и стабильность образующихся в этих условиях комплексов, если сделать ряд допущений, например, об изменении активности ионов и о произведениях растворимости таллосолей в концентрированных растворах электролитов переменного состава. При постановке исследований методами растворимостей в бромидных и иодидных системах возникают дополнительные экспериментальные трудности из-за чрезвычайно низких концентраций ( $10^{-5}$  -  $10^{-7}$  моль/л)  $Tl(I)$  в растворах. Области, в которых преимущественно существует нейтральные и однозарядные отрицательные комплексы, совпадают с минимумами на кривых растворимости бромида и иодида  $Tl(I)$  в растворах, содержащих одноименные анионы-лиганды. Поэтому константы устойчивости таллокомплексов удобнее определять, по нашему мнению, принципиально другим методом - измерением подвижности  $Tl(I)$  в разбавленных растворах фоновых электролитов при постоянной ионной силе и переменных концентрациях анионов-лигандов. Раз-

работанный нами вариант метода горизонтального зонного электрофореза ионов /10-12/ позволяет проводить прямые измерения скоростей миграции микроколичеств элементов, меченных радионуклидами, и рассчитывать на основании экспериментальных данных индивидуальные подвижности ионов, их константы гидролиза и комплексообразования /13-16/.

Настоящая работа посвящена определению констант устойчивости нейтральных ассоциатов  $TlBr$  и  $TlI$ . Эксперименты выполнены с радиоталлием -  $^{201}Tl$  без носителя.

### Экспериментальная часть

Препарат  $^{201}Tl$  был получен из в/о "Изотоп". Он содержал относительно большие количества  $NaCl$ , от которых таллий отделяли сорбцией на колонке, заполненной катионитом Дауэкс 50x8. Таллий вымывали  $HCl \sim 1$  моль/л, раствор упаривали досуха и растворяли радиоталлий в  $HClO_4$   $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л +  $N_2H_5^+$   $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Этот раствор, активностью  $\sim 1$  ГБк/мл, был исходным при приготовлении рабочих растворов радиоталлия. Методика, организация и аппаратура эксперимента были такими же, как в наших предыдущих работах /13-16/. Измерения подвижности  $Tl(I)$  были проведены при  $\Delta E = 10,00(I)$  В·см<sup>-1</sup> и  $T = 298,1(I)$  К в растворах следующих фоновых электролитов:

1.  $H(K)ClO_4$ ,  $1,5 \cdot 10^{-3} \leq \mu \leq 0,50$ ;  $0,3 \leq pH \leq 6,5$ ;
2.  $9 \cdot 10^{-2} \leq [KI] \leq 1 \cdot 10^{-5}$  моль/л -  $H(K)ClO_4$ ,  $\mu = 0,1$ ,  $pH$  1,3-2,0;
3.  $9 \cdot 10^{-2} \leq [KBr] \leq 1 \cdot 10^{-5}$  моль/л -  $H(K)ClO_4$ ,  $\mu = 0,1$ ,  $pH$  1,3-2,0.

Для стабилизации таллоиона к растворам добавляли гидразин, порядка  $10^{-4}$  моль/л. Чтобы проверить влияние на результаты измерений возможных случайных эффектов, связанных с использованием  $^{201}Tl$  без носителя, в нескольких опытах концентрация таллия в фоновых электролитах была  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Все растворы

готовились из реактивов квалификации хч и чда на бидистиллированной воде.

### Результаты и обсуждение

Подвижность  $^{201}Tl^+$  оставалась постоянной в растворах фоновых электролитов, не содержащих бромиды и иодиды, при изменении более чем на два порядка - от  $1,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л до  $0,50$  моль/л - концентрации  $HClO_4$ ; при увеличении  $pH$  от 0,3 до 6,5 при  $\mu = 0,1$  и в присутствии  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л таллия (I) в растворах с  $\mu = 0,1$  и  $pH$  2. Результаты этой серии экспериментов представлены на рис. 1. Рассчитанную, исходя из них, среднюю величину подвижности таллоиона, мы рассматриваем как индивидуальную подвижность  $Tl^+$  в хлорнокислых растворах с  $1,5 \cdot 10^{-3} \leq \mu \leq 0,50$  при 298,1(I) К:  $u_{Tl}^0 + 7,3(3) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{В}^{-1}$ . Она получилась близкой к подвижности  $Tl^+$  в бесконечно разбавленных

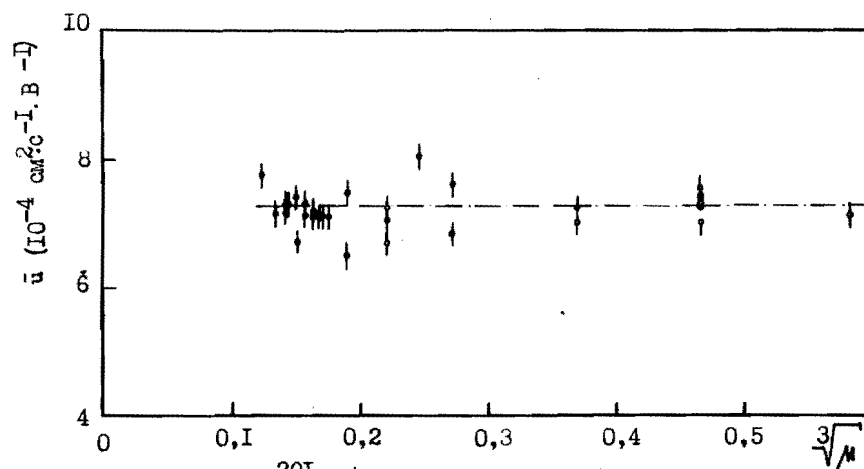


Рис. 1. Подвижность  $^{201}Tl^+$  в растворах  $H(K)ClO_4$  в зависимости от ионной силы.  $\bullet$  -  $^{201}Tl^+$  без носителя,  $\circ$  - в растворах фоновых электролитов  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л таллия. 298,1 К,  $0,3 \leq pH \leq 6,5$ .

растворах ( $\mu = 0$ ):  $u_{Tl^+}^{\mu=0} = 7,75 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{В}^{-1}$ , рассчитанной на основании справочных данных /17/ о предельной подвижности таллоидона.

### Нейтральные комплексы $[TlI]$ и $[TlBr]$

Экспериментальные результаты измерений брутто-подвижности  $Tl(I)$  ( $\bar{u}_{Tl(I)}$ ) в растворах фоновых электролитов при  $\mu = 0,1$  и концентрациях  $Br^-$  и  $I^-$   $0,1$  моль/л и ниже представлены на рис. 2. Характер зависимостей  $\bar{u}_{Tl(I)} = f([X^-])$  позволяет сделать предположение о том, что в бромидсодержащих растворах,  $[Br^-] \leq 0,1$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ , изменение подвижности обусловлено образованием только нейтрального комплексного соединения  $[TlBr]$ , а в иодидсодержащих -  $[TlI]$  и, вероятно,  $[TlI_2]^-$ .

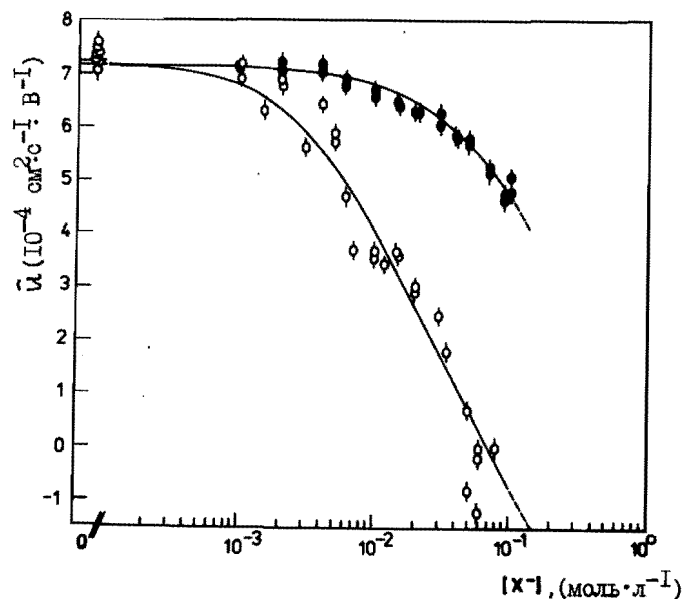


Рис. 2. Зависимость подвижности  $^{201}Tl(I)$  в растворах  $KI - \phi$  и  $KBr - \phi$   $9 \cdot 10^{-2} - 10^{-5}$  моль/л -  $H(K)ClO_4$ ,  $\mu = 0,1$ ; pH 1,2 - 2,0, 298,1 К. Сплошными линиями показаны расчетные кривые.

В последнем случае зависимость брутто-подвижности  $Tl(I)$  от концентрации аниона-лиганда описывается уравнением (1):

$$\bar{u}_{Tl(I)} = \frac{u^{\circ} Tl^+ + u^{\circ} [TlI_2^-] \cdot \beta_2 [I^-]^2}{1 + \beta_1 [I^-] + \beta_2 [I^-]^2}, \quad (1)$$

где  $u^{\circ} [TlI_2^-]$  - индивидуальная подвижность однозарядного комплекса,  $\beta_1$  и  $\beta_2$  - константы комплексообразования. Поскольку измерения проводились в растворах, где концентрации  $[TlI_2]^-$  были относительно низкими, то при решении системы уравнений (1) методом наименьших квадратов по программе MINUIT /18/ мы задали величину  $u^{\circ} [TlI_2]^- = -7(2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{В}^{-1}$ . Это сделано исходя из известных данных о приблизительно равных абсолютных величинах подвижностей однозарядных оксалатных комплексов трехвалентных металлов /14,15/, а также  $NpO_2^+$  и  $[NpO_2(OH)_2]^{+16/}$ . Другие постоянные:  $u^{\circ} Tl^+$ ,  $\beta_1$  и  $\beta_2$  принимались независимыми и подбирались свободно.

В результате этих расчетов получена константа устойчивости нейтрального таллоидидного комплекса  $\beta_1 = 115(25) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Вторая константа из-за относительно большого интервала заданных величин  $u^{\circ} [TlI]$  и разброса экспериментальных данных при  $[I^-] > 0,05$  моль/л определена с большой ошибкой:  $\beta_2 \approx 400(250) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$  и может служить только для оценки порядка этой величины. Вычисленная подвижность  $Tl^+$ :  $u_{Tl^+}^{\circ} = 7,20(15) \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{В}^{-1}$  хорошо согласуется с определенной в прямых экспериментах. Кривая, рассчитанная по уравнению (1) с использованием выше приведенных средних величин постоянных параметров, удовлетворительно совпадает с экспериментальными точками (рис. 2).

Для бромидсодержащих систем, где нет влияния на  $\bar{u}_{Tl(I)}$  комплексного аниона, уравнение (1) трансформируется в

$$\bar{u}_{Tl(I)} = \frac{u^{\circ} Tl^+}{1 + \beta_1 [Br^-]} \quad \text{или} \quad \beta_1 = \frac{u^{\circ} Tl^+ - \bar{u}_{Tl(I)}}{\bar{u}_{Tl(I)} \cdot [Br^-]} \quad (2)$$

## Литература

Решение системы уравнений (2) дало величину константы устойчивости нейтрального комплекса  $[Tl(Br)] \beta_1 = 5,25(35) \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

Рассчитанные нами константы устойчивости таллокомплексов трудно сравнивать с большинством имеющихся данных, так как последние получены в растворах, отличающихся по составу от тех, в которых измерена подвижность  $Tl(I)$ .

Однако нам представляется, что допустимо сравнение с константами, рассчитанными исходя из зависимостей растворимостей иодида и бромиды таллия в растворах с нарастающей ионной силой:  $0,01 \leq [KI] \leq 5,5 \text{ моль/л}$ ,  $\beta_1 = 34 : 28 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1/2,3/}$  и  $0,3 \leq [KBr] \leq 4,0 \text{ моль/л}$ ,  $\beta_1 = 5,4 : 3,8 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1/4/}$ . В первом случае величина константы втрое меньше нашей и, по-видимому, неверна, поскольку подстановка ее и второй константы в уравнение (1) дает существенно более высокие расчетные величины  $\bar{u}_{Tl(I)}$ , чем экспериментальные. Для таллобромидного комплекса сравниваемые величины были близкими. Следует также отметить, что определенная в  $LiClO_4$   $0,5 \text{ моль/л}$   $\beta_1 = 5,35 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1/4/}$  совпадала с вычисленной нами константой.

Исследование свойств микроколичеств элементов методом электрофореза, как правило, проводится в разбавленных ( $\mu = 0,1 - 0,2$ ) растворах фоновых электролитов. Однако проведенная серия экспериментов позволяет сделать заключение: наша экспериментальная установка, в принципе, разрешает работать и в более концентрированных растворах с ионной силой порядка 1. Тогда при измерениях подвижности  $^{201}Tl(I)$  без носителя при переменных концентрациях анионов-лигандов появляется возможность определять константы устойчивости не только нейтральных, но и заряженных комплексов таллогалогенидов с двумя - тремя лигандами. Особый интерес, с нашей точки зрения, в данном случае будут представлять получающиеся при математической обработке экспериментальных данных величины индивидуальных подвижностей этих комплексных анионов.

1. Кульба Ф.Я., Миронов В.Е. Химия таллия (комплексные соединения) Госхимиздат, Л., 1963 (с.17-120).
2. Кульба Ф.Я., Миронов В.Е.-ЖНХ, 1957, т.2, № 12, с.2734.
3. Кульба Ф.Я., Миронов В.Е.-ЖНХ, 1957, т. 2, № 12, с.2741.
4. Федоров В.А., Рогов А.М., Исаев И.Д., Алексеева А.А. -ЖНХ, 1974, т. 19, № 5, с.1466.
5. Bond A.M., Hefter G. -J.Electroanalyt.Chem., 1972, v.34,p.227.
6. Федоренко А.М., Гюннер Е.А.-ЖНХ, 1974, т. 19, № 7, с.2560.
7. Bond A.M.-J.Phys.Chem., 1970, v. 74, p. 331.
8. Федоров В.А., Исаев И.Д., Рогов А.М. и др.-ЖНХ, 1972, т. 17, № 4, с.951.
9. Manuera J.P., Moralles K.G., Williams J.P.-J.Inorg.Nucl.Chem., 1971, v. 33, p. 2085.
10. Milanov M., Doberenz W., Marinov A., Khalkin V.A. -J.Radioanal.Nucl.Chem., 1981, v. 82, p. 101.
11. Миланов М., Доберенц В., Драйер Р. и др.-Радиохимия, 1982, т. 24, с.520.
12. Миланов М., Чан Ким Хунг, Шонинский Д. и др. ОИЯИ, Р6-86-549, Дубна, 1986.
13. Milanov M. et al. JINR E12-86-144, Dubna, 1986.
14. Рёш Ф., Чан Ким Хунг, Миланов М., Халкин В.А. ОИЯИ, P12-86-272, Дубна, 1986.
15. Рёш Ф., Херрманн Р., Чан Ким Хунг и др. ОИЯИ, Р6-86-646, Дубна, 1986.
16. Рёш Ф., Миланов М., Чан Ким Хунг и др. ОИЯИ, Р6-86-829, Дубна, 1986.
17. Pearson R., Handbook of electrochemical constants, Butter-Worth.Sc.Publ., London, 1959.
18. James F., Roos M. CERN Computer 6000 Series Program Library, Lond-Write-Up D506, D516 (1971).  
Рукопись поступила в издательский отдел  
27 марта 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

Реш Ф. и др.

P6-87-190

Электромиграция радионуклидов без носителей.  
Нейтральные иодидные и бромидные комплексы  $^{201}\text{Tl}(I)$   
без носителя в водных растворах

Прямыми измерениями скоростей миграции ионов одновалентного таллия, определена его подвижность при 298,1 (1) К в разбавленных водных растворах  $\text{H}(\text{K})\text{ClO}_4$ :  $u^\circ \text{Tl}^+ = +7,3(3) \times 10^{-4} \text{cm}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$ . Эта величина оставалась постоянной при изменении ионной силы ( $\mu$ ) в интервале от  $1,5 \cdot 10^{-3}$  до 0,5 и pH растворов от 0,3 до 6,5. На основании экспериментальных данных о зависимости подвижности одновалентного таллия от концентрации анионов-лигандов рассчитаны при 298,1 (1) К и  $\mu = 0,1$  константы устойчивости нейтральных таллокомплексов  $[\text{Tl I}]$  и  $[\text{Tl Br}]$  равные 115 (25) л·моль $^{-1}$  и 5,25 (35) л·моль $^{-1}$  соответственно.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1987

Перевод авторов

Rösch F. et al.

P6-87-190

Electromigration of Carrier-Free Radionuclides.  
Iodide and Bromide Complexes of Carrier-Free  $^{201}\text{Tl}(I)$   
in Aqueous solutions

Individual ion mobility of  $^{201}\text{Tl}(I)$   $u^\circ \text{Tl}^+ = +7.3(3) \times 10^{-4} \text{cm}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$  was observed at 298.1(1)K in aqueous solutions of  $\text{H}(\text{K})\text{ClO}_4$ ,  $1.5 \cdot 10^{-3} \leq \mu \leq 0.5$  and  $0.3 \leq \text{pH} \leq 6.5$ . Experimental dependences of  $^{201}\text{Tl}(I)$  overall ion mobilities on concentrations of ligand anions in solutions of perchlorate background electrolytes have been used to calculate stability constants of neutral thallium complexes  $[\text{Tl I}]$  and  $[\text{Tl Br}]$  at 298.1(1)K and  $\mu = 0.1$ . They are 115(25) l·mol $^{-1}$  and 5.25(35) l·mol $^{-1}$ , respectively.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1987