

К-89

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна



6 - 4157

В.И.Кузин, В.Д.Нефедов, Ю.В.Норсеев,
М.А.Торопова, В.А.Халкин, П.Гроз

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ
ПРИ ПРОЦЕССАХ ЭЛЕКТРОННОГО ЗАХВАТА
 ^{125}Xe В НЕКОТОРЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СИСТЕМАХ

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ

1968

6 - 4157

В.И.Кузин, В.Д.Нефедов, Ю.В.Норсеев,
М.А.Торопова, В.А.Халкин, П.Гроз

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ
ПРИ ПРОЦЕССАХ ЭЛЕКТРОННОГО ЗАХВАТА
¹²⁵Xe В НЕКОТОРЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СИСТЕМАХ

Направлено в. "Радиохимию"



4609/3 пр

В настоящее время интенсивно изучаются методы получения и реакции заряженных атомных и молекулярных образований. К таким образованиям приводят процессы β^{\pm} -распада, изомерного перехода и захват орбитального электрона в составе атомных и молекулярных систем. Значительный интерес при этом представляет мало изученный вопрос о свойствах и реакциях многократно заряженных атомных образований.

Исследованию химических процессов, являющихся следствием электронного захвата в атомах, входящих в состав различного рода молекул, посвящены работы /1-5/. Данные этих работ свидетельствуют о том, что атомы дочернего элемента могут стабилизироваться в химических формах, отвечающих разным валентным состояниям. Электронный захват в атоме, находящемся в составе элементоорганического соединения, приводит к полному разрушению материнской молекулы и переходу дочерних атомов в неорганическую форму.

Изучение поведения многократно заряженных атомных ионов было выполнено на примерах исследования форм стабилизации ^{125}J , образующегося при электронном захвате в ^{125}Xe /6,7/, а также изучения ион-молекулярных реакций "продуктов распада" газообразного ^{125}Xe с метаном /8/.

Из работы /8/ следует, что 40% атомов ^{125}J , образующихся при K -захвате в ^{125}Xe , оказывается в состоянии $\text{J}^+ (^1\text{S}_2)$ и 18% - в форме сильно возбужденных атомов иода или ионов $\text{J}^+ (^3\text{P}_0)$ или $\text{J}^+ (^3\text{P}_1)$. Данные работ /6/ и /7/ противоречивы. Если в /7/ весь дочерний ^{125}J был найден в форме J_2^0 , то в работе /6/ около 20% радиоактивного иода было обнаружено в форме иодид-иона.

Данная работа посвящена изучению химического состояния ^{125}J , образующегося в результате K -захвата в ^{125}Xe в следующих системах:

1. ^{125}Xe - ксенон при давлении 2-3 атм.;
2. ^{125}Xe - атмосфера насыщенных паров воды над бидистиллятом или водными растворами щелочей;
3. ^{126}Xe - водород;
4. ^{128}Xe - кислород.

Опыты проводились как с добавлением носителей на предполагаемые формы образующегося йода, так и без них ^{x)}.

Экспериментальная часть

Радиоактивные препараты ксенона (^{125}Xe) получались или облучением нейтронами элементарного спектрально-чистого ксенона, или в результате гидролитического разложения облученных нейтронами препаратов XeF_2 ^{xx)}.

Для приготовления реакционных смесей и выделения элементарного ксенона из XeF_2 использовалась установка, изображенная на рис. 1. Ампула с облученным XeF_2 , предварительно охлажденная жидким азотом, вскрывалась и помещалась в пробирку 1, содержащую 3M раствор

^{x)} Соли KJ и KJO_3 , используемые в качестве носителя, были химически чистыми. Элементарный йод получался окислением KJ бихроматом калия и очищался двукратной возгонкой.

^{xx)} При облучении естественной смеси изотопов ксенона, наряду с ^{125}Xe возникает целый ряд других изотопов этого элемента, распад которых приводит к стабильным продуктам. Исключение составляют ^{136}Xe и ^{137}Xe , распад которых приводит, соответственно, к ^{135}Cs с периодом 2.10^6 лет и ^{137}Cs с $T_{1/2} = 30$ лет. Специальными опытами установлено, что активность последних в условиях проводимых нами опытов пренебрежимо мала.

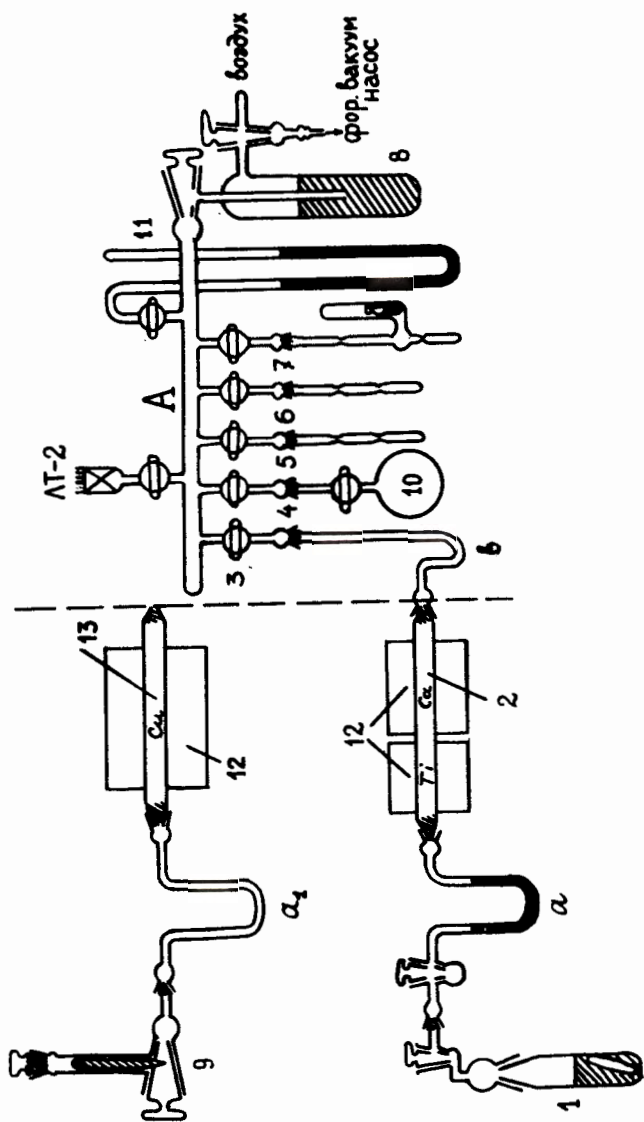


Рис.1. Схема вакуумной установки. А - вакуумная "гребенка", "а", "а1" и "в" - ловушки. 1 - пробирка с 3М раствором щелочи для гидролиза XeF_2 ; 2 - кварцевая трубка, содержащая металлургический кальций и губчатый титан, 3 - кран для напуска радиоактивного ксенона в систему; 5-7 - ампулы для накопления; 8 - угольный адсорбционный насос; 9 - кран для вскрытия ампул с облученным элементарным Xe ; 10 - колба для хранения газов O_2 или N_2 ; 11 - ртутный манометр; 12 - печи; 13 - медная стружка для очистки ^{125}Xe от ^{129}I .

NaOH, замороженный жидким азотом. Пробирка присоединялась к установке и откачивалась. По мере оттаивания раствора щелочи проходил гидролиз $Xe^{2}F_2$. Выделяющийся ксенон очищался от кислорода металлическим кальцием и губчатым титаном, нагретыми соответственно до температур 400° и 800° .

При работе с облученным элементарным ксеноном вскрытие ампулы и очистка ксенона проводились следующим образом. К ловушке подсоединялся массивный стеклянный кран 9 с боковой трубкой, в которую помещалась кварцевая ампула с радиоактивным ксеноном. Вскрытие ампулы осуществлялось поворотом крана. Для очистки от дочернего ^{126}J ксенон пропускался через слой медных стружек, нагретых до температуры 300° . Циркуляция газа осуществлялась путем попеременного охлаждения ловушек "а" и "в" жидким азотом.

Очищенный таким образом ксенон переводился через эвакуированную до 10^{-4} мм рт. ст. гребенку в ампулы 5-7, помещенные в жидкий азот, в которых смешивался с другими компонентами х) (вода помещалась в ампулу до введения ксенона, газообразные компоненты - после). Ампулы оттаивались и проводилось накопление ^{126}J в отсутствие света в течение 5 дней. Общее количество ксенона в системе составляло $1,5-7\text{см}^3$ при нормальных условиях. Удельная активность к моменту начала накопления ^{126}J составляла 2-3 мкюри/мл. (рис.2).

Идентификация и определение выхода различных форм иода осуществлялись методами электрофореза /9-12/, ионообменной /13-15/ и тонкослойной хроматографии /16/, предварительно отработанными на модельных опытах. При этом изучение различных валентных состояний иода проводилось с использованием в качестве исходного препарата ^{126}J , находящегося без носителя в 0,1М растворе сульфата натрия. Остальные формы получались по методикам, описанным в литературе /12,17,18/. К сожалению, нам не удалось получить без носителя иод в форме $^{126}JO^-$. Все попытки получить эту форму неизменно приводили к образованию иодид-иона.

х) Кислород и водород использовались из баллонов после предварительной осушки над P_2O_5 .

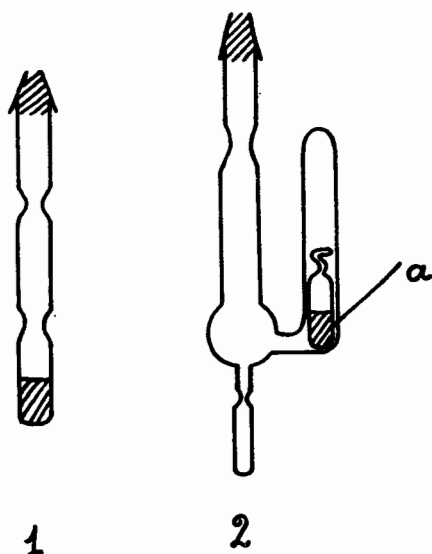


Рис.2. 1 - ампула объемом 5-7 см³ для проведения накопления ¹²⁵J в системе II. 2 - ампула объемом 25-27 см³ для проведения накопления ¹²⁵J в системах III и IV. а - ампулка, содержащая дегазированную воду для обмывания стенок ампул после проведения накопления.

Для изучения электрофоретического поведения ультрамикроскопических ионов нами использовалась установка типа ОЕ-201 "Labor". Миграция ионов проводилась в 0,1М растворе сульфата натрия при градиенте потенциала 50 в/см в течение 30 минут на бумаге "Ватман-1". Типичная электрофореграмма, полученная при последовательном нанесении на бумагу различных форм иода, приведена на рис. 3.

Разделение форм иода с помощью ионообменной хроматографии проводилось по методике, описанной в работе /14/. Для анализа методом тонкослойной хроматографии нами была разработана методика, основанная на использовании в качестве закрепленного слоя Kieselgel F₂₅₄. Элюирование проводилось смесью 1:1 6М раствора NH₄OH и ацетона. Од-

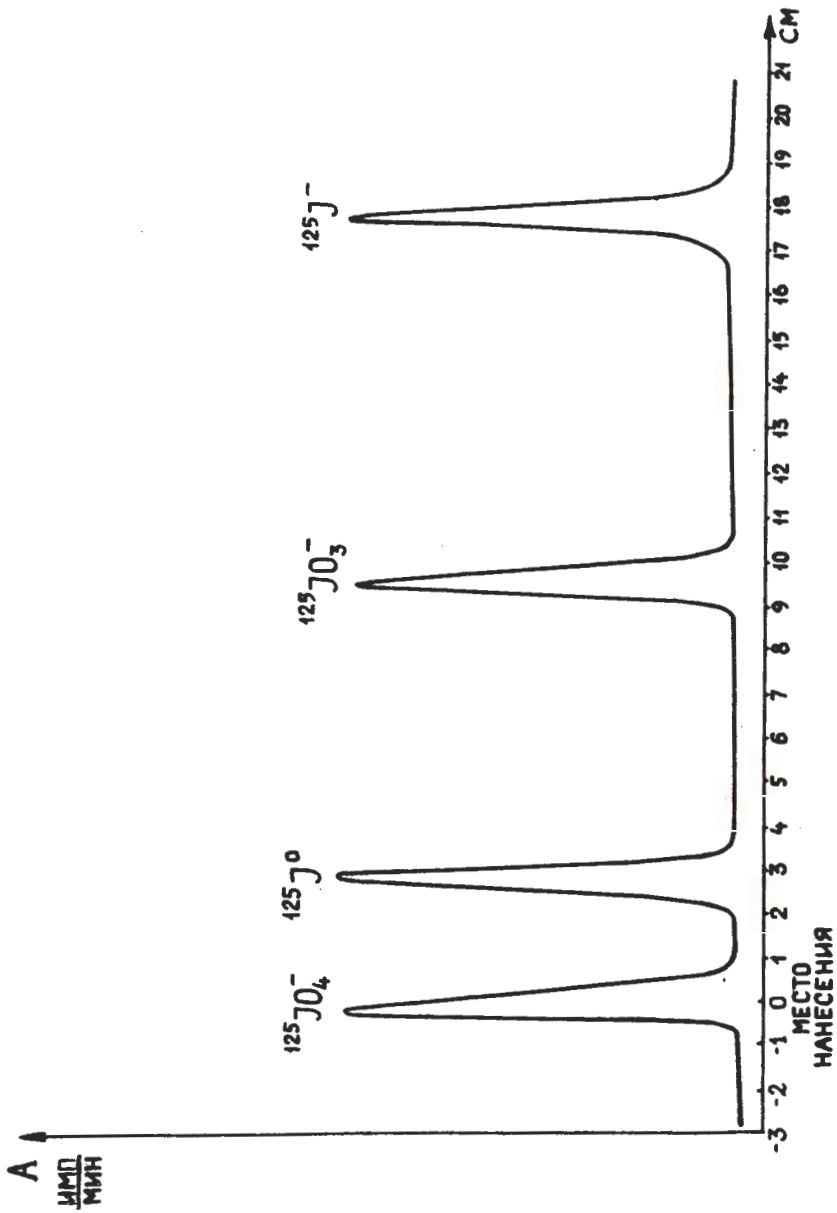


Рис.8. Электрофореграмма различных форм $^{125}\text{J}^-$.

нако, в отличие от электрофоретического и ионообменного методов, тонкослойная хроматография не позволила провести разделение восстановленных форм иода (J_2^0 и J^-).

Для изучения форм иода, образующихся при распаде в цепочке $^{125}Xe \rightarrow ^{125}J$, стенки ампул обмывались водой или растворами щелочей (предварительно дегазированными) ^{x)}, после чего ампулы вскрывались и производился анализ полученных форм иода. В случае накопления в атмосфере ксенона для анализа восстановленных форм иода в отдельных опытах стенки ампул обмывались CCl_4 , тщательно очищенным от следов восстановителей, а также разбавленными растворами иода в CCl_4 (1 мг/мл). Это обеспечивало удаление той части ^{125}J , которая находилась в форме элементарного иода. Остальная часть ^{125}J смывалась со стенок разбавленными растворами KJ (1 мг/мл).

Выход различных форм ^{125}J определялся измерением активности аликвотных частей растворов на сцинтилляционном счетчике с учетом поправок на поглощение. Результаты анализа форм иода, образующихся при распаде ^{125}Xe в указанных выше системах, представлены в таблицах 1-3.

Таблица 1
Формы иода, образующиеся при распаде ^{125}Xe
в атмосфере ксенона

Условия удаления ^{125}J со стенок реакционных ампул	выход форм ^{125}J в %	
	J_2^0	J^-
CCl_4	80 ± 5	20 ± 3
p-p J_2 в CCl_4 (1 мг/мл)	90 ± 5	10 ± 2
1 M раствор NaOH	20 ± 2	80 ± 5

x) Форма ампул (см. рис. 2) позволяла проводить обмывание стенок без предварительного их вскрытия.

Таблица 2

Формы иода, образующиеся в результате распада

 ^{125}Xe в атмосфере паров воды

Состав жидкой фазы, находящейся в ампуле	дополн. обработка жидкой фазы	наличие носителей в жидкой фазе	выход форм ^{125}J в %			
			J^-	J_2^0	JO_3^-	JO_4^-
обдистиллят (~1мл)	1) нет	нет	100	-	-	-
	2) озонирование в течение 30 мин и продувание гелием в течение 1 часа	нет	100	-	-	-
	3) нет	$4,2 \cdot 10^{-3}\text{M KI}$	100	-	-	-
	4) нет	$3 \cdot 10^{-3}\text{M KIO}_3$	99	-	следы	-
3M раствор KOH (~1мл)	1) нет	нет	100	-	-	-
	2) озониров. теч. 30 мин. и продув. гелием в течение 1 часа	нет	100	-	-	-
	3) нет	50 мг/мл I_2	33 ± 3	67 ± 5	-	-
	4) нет	$5 \cdot 10^{-3}\text{M KI}$ $5 \cdot 10^{-3}\text{M KIO}_3$	99	-	следы	-

Таблица 3

Формы иода, образующиеся в результате распада ^{125}Xe

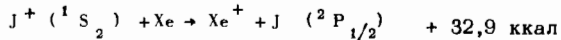
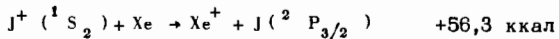
в атмосфере кислорода и водорода

Состав газовой фазы (давл. в мм.рт.ст.)			выходы форм ^{125}J в %			
Xe	O_2	H_2	J^-	J_2^0	JO_3^-	JO_4^-
72	160	-	81 ± 5	7 ± 3	12 ± 3	-
96	224	-	77 ± 5	13 ± 5	10 ± 3	-
132	228	-	82 ± 5	5 ± 2	13 ± 5	-
132	-	89	100	-	-	-
132	-	156	100	-	-	-

Обсуждение результатов

Известно, что процессы орбитального захвата электронов приводят к возникновению на первой стадии атомов, ионизованных в соответствующих внутренних оболочках. Заполнение вакансий в этих оболочках с помощью переходов Оже приводит к спектру ионов с высокими положительными зарядами /19,20/x). Второй стадией является процесс нейтрализации многозарядных ионов электронами окружающих частиц.

В изученных нами системах наиболее вероятной формой нейтрализации является J^+ . Это объясняется тем, что потенциалы ионизации молекул среды, в которой происходит распад ^{125}Xe ($\text{Xe} - 12,13$ эв, $\text{H}_2\text{O} - 12,60$ эв, $\text{O}_2 - 14,01$ эв, $\text{H}_2 - 15,43$ эв), выше первого и ниже второго потенциала ионизации иода (10,45 эв) и (19 эв). Исключение составляют ионы иода с зарядом +1, находящиеся на различных возбужденных уровнях /8/, которые могут взаимодействовать с атомами ксенона по реакциям:



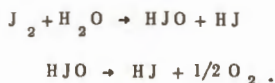
Дальнейшие изменения химического состояния иода связаны с взаимодействием J^{+1} и элементарного иода с частицами окружающей среды, свободными электронами или стенками реакционного сосуда (поскольку работа выхода электрона из материала стенок реакционных сосудов меньше первого потенциала ионизации иода: для $\text{SiO}_2 - 5$ эв).

Если средой является атмосфера ксенона, то, как показывают данные таблицы 1, образование форм иода с высокими степенями окисления

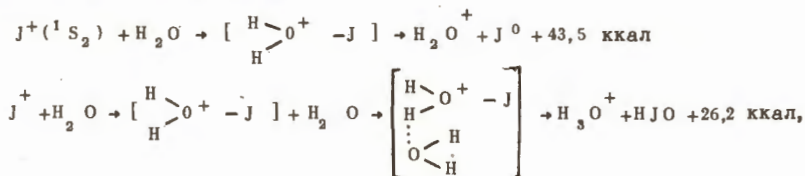
x)

По данным этих работ, зарядовые состояния ^{125}Te , возникающего в результате К-захвата в ^{125}I в составе $\text{CH}_3^{125}\text{I}$ и $\text{C}_2\text{H}_5^{125}\text{I}$, изменяются от +1 до +18; при этом максимальный выход наблюдается для ионов с зарядом +9. Зарядовые состояния иода, образующиеся в результате ионизации L-оболочки рентгеновскими лучами, изменяются от +1 до +11; при этом максимальный выход падает на ион с зарядом +5.

не имеет места, а выход восстановленных форм в сильной степени зависит от характера растворителя, используемого для обмывки стенок ампул. Обмывка CCl_4 приводит к обнаружению 80-90% иода в форме J_2^0 и в 10-20% - J^- . Обработка стенок ампул раствором щелочи приводит к значительному увеличению выхода J^- в результате протекания реакций:



Как видно из данных таблиц 2 и 3, при распаде ^{125}Xe в парах воды и в атмосфере водорода единственной формой стабилизации иода является J^- . Вероятно, в первом случае это также связано с разложением иодноватистой кислоты, образующейся как непосредственно в результате распада оксониевых ионов:



так и в результате взаимодействия элементарного иода с водой. Что касается накопления в атмосфере водорода, то возможным процессом, приводящим к получению J^- , является образование иодониевых ионов $[\text{J}^+ \leftarrow \begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array}]$ с последующей передачей протона молекуле водорода, а также нейтрализация этих ионов свободными электронами или гидролиз следами воды, адсорбированными на стенках ампул.

Более сложным является спектр химических форм иода в системе $^{125}\text{Xe} - \text{O}_2$ (см. табл. 3). Наличие кислорода приводит в данном случае к образованию 10% окисленной формы иода - JO_2^+ . Наиболее вероятным процессом, приводящим к образованию иодата, по-видимому, является присоединение J^+ к одной из неподеленных пар кислорода с образованием JO_2^+ :



Этот ион, как и в предыдущем случае, может взаимодействовать со следами адсорбированной на стенках воды:



Следует отметить, что приведенные схемы качественно отражают лишь наиболее вероятные процессы, происходящие с иодом, образующимся при распаде ^{125}Xe в различных системах и не позволяют дать строгое объяснение результатов опытов.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить глубокую благодарность заведующему лабораторией Центрального Института Физических Исследований ВНР в Будапеште Ф. Молнару за интерес и большую помощь при проведении данной работы.

Выводы

1. Исследованы процессы взаимодействия атомных ионов ^{125}J , образующегося при распаде путем электронного захвата ^{125}Xe в среде Xe , H_2 , O_2 и паров воды.
2. Показано, что при распаде ^{125}Xe в системах $^{125}\text{Xe}-\text{H}_2$ и $^{125}\text{Xe}-\text{H}_2\text{O}$ практически весь ^{125}J находится в форме J^- .
3. Накопление ^{125}J в атмосфере ксенона (2-3 атм) приводит к следующему распределению дочерних атомов: J_2^0 - 80%; J^- - 20%, а в атмосфере кислорода: J^- - 80%; J_2^0 - 10%; JO_3^- - 10%.
4. Предложена схема качественного объяснения полученных результатов.

Л и т е р а т у р а

1. В. Д. Нефедов, Г. П. Лепнев, Е. Н. Сянотова, М. А. Торопова. Журнал физической химии. 31, 353 (1957).
2. А. Хальперн. Журнал неорг. химии. 4, 1205 (1959).
3. E. Merz, H. I. Riedel, *Radiochimica Acta*, 3, 1/2, 35 (1964).

4. R. Margraff, J.P. Adloff, *Radiochimica Acta*, 6, 3, 138 (1966)
5. В. М. Зайцев, И. С. Кирия, В. И. Тихонов. *Радиохимия*. 10, 3 (1968).
6. M. Bresesti, F. Capellani, A.M. Del Turco, E. Orvini, *Inorg. Nucl Chemistry*. 26, 1, 9 (1964)
7. T. Lengyell, J. Pavlishek, *Magyar Kemiai Folyoirat*, 71, 2, 54 (1965).
8. F. Schroth, J.P. Adloff, *I. Chim. Phys*, 6, 10, 1373 (1964).
9. J.B. Belling, R.E. Underdoron, *Anal. chim Acta*, 22, 2, 203 (1960).
10. B.M. Gordon, *I. inorg Nucl. Chemistry* 29, 2, 287, (1967)
11. S.K. Shukla, M. Bacher, J.P. Adloff, *I. Chromatography* 10, 1, 93 (1963).
12. N.G. Agnes, V.A. Halkin, J.V. Horszejev, *Magyar Kemiai Folyoirat* 73, 5, 191 (1967)
13. M.L. Good, M.B. Purdy, T. Hoering, *I. inorg. Nucl Chemistry*, 6, 1, 73 (1958)
14. Н. Г. Зайцева, Ло Вэн-чжун. *Радиохимия* 2, 5, 514 (1960).
15. А. Н. Мосевич, Н. П. Кузнецов, Ю. К. Гусев. *Радиохимия* 8, 7, 678 (1965).
16. R. Naemann, *I. Chromatography* 18, 2, 385 (1965)
17. H.H. Willard, L.L. Merritt, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 14, 489 (1942)
18. И. С. Кирия, В. К. Исунов, В. И. Тихонов, Н. В. Иванникова, Ю. К. Гусев, Г. Г. Селиков. *Журнал неорг. химии*, 12, 4, 1088 (1967).
19. T.A. Carlson, *I. Chem. Physics* 38, 2930 (1963)
20. T.A. Carlson, R.M. White, *Chem. Effects Nuclear Transformation* v.1, p. 23, Vienna (1965).

Рукопись поступила в издательский отдел
19 ноября 1968 года.