

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА



С 413а
3-177

10/IX-7
P6 - 7203

3341/2-73

Н.Г.Зайцева, Х.М.Исламова,
Нгуен Гуинь Май, К.Ронно

ХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЯДЕР ОТДАЧИ
ЦИРКОНИЯ И ИТТРИЯ
В АЦЕТИЛАЦЕТОНАТАХ ЦИРКОНИЯ
И ИТТРИЯ, ОБЛУЧЕННЫХ ПРОТОНАМИ
С ЭНЕРГИЕЙ 660 МЭВ

1973

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ

Зайцева Н.Г., Исламова Х.М., Нгуен Гуинь Май,
Ронно К.

P6 - 7203

Химическое поведение ядер отдачи циркония и иттрия
в ацетилацетонатах циркония и иттрия, облученных
протонами с энергией 660 Мэв

Изучено взаимодействие ацетилацетонатов циркония и иттрия с высокоэнергетическими протонами. Оценено распределение ядер отдачи циркония и иттрия среди различных химических форм (хелатная форма, форма с дефицитным содержанием лиганда и неорганическая ионная форма) в зависимости от условий при облучении: фазового состояния хелата (кристаллы или раствор), влияния атмосферы воздуха (облучение на воздухе или вакууме).

Полученные результаты показывают зависимость поведения ядер отдачи от условий эксперимента, выбранного метода анализа. Задавая определенные условия опыта, можно получить ядра отдачи с преимущественным выходом в одной из изученных химических форм.

Препринт Объединенного института ядерных исследований.
Дубна, 1973

Zaitseva N.G., Islamova Kh.M.,
Nguyen Huynh Mai, Ronneau C.

P6 - 7203

The Chemical Behaviour of the and
Recoil Nuclei in and Acetylacetonates
Irradiated with 660 MeV Protons

See the Summary on the reverse side of the title page.

Preprint. Joint Institute for Nuclear Research.
Dubna, 1973

Н.Г.Зайцева, Х.М.Исламова,
Нгуен Гуинь Май, К.Ронно*

**ХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЯДЕР ОТДАЧИ
ЦИРКОНИЯ И ИТТРИЯ
В АЦЕТИЛАЦЕТОНАТАХ ЦИРКОНИЯ
И ИТТРИЯ, ОБЛУЧЕННЫХ ПРОТОНАМИ
С ЭНЕРГИЕЙ 660 МЭВ**

*Направлено в Journal of Inorg.
Nucl. Chemistry*

* Лувенский университет, Бельгия.

Объединенный институт
ядерных исследований
БИБЛИОТЕКА

S u m m a r y

The interaction of zirconium and yttrium acetylacetonates with high energy protons has been studied. The distribution of zirconium and yttrium recoil nuclei in different chemical forms (chelate, ligand-deficient and inorganic ionic forms) as well as its dependence of the conditions at which the irradiation is performed such as the aggregate state of the chelates (crystals or solution), the influence of air (bombardment in the presence of air or in vacuum) has been evaluated.

The results obtained show that the behaviour of recoil nuclei depends on the experimental conditions and the method of the analysis used. By setting certain experimental conditions one can produce recoil nuclei with the predominant yield of one or another chemical state.

Поиск ускоренных методов выделения нейтронодефицитных изотопов циркония и иттрия привел нас к необходимости исследования воздействия высокоэнергетических протонов на некоторые бета-дикетонаты этих металлов, рассматриваемых в качестве потенциального материала мишеней, свойства которых позволяли бы быстро отделить вещество мишени от радиоактивных продуктов.

Известно несколько попыток использовать бета-дикетонаты металлов для целей препаративной радиохимии. Так, например, ацетил- и бензоилацетонаты марганца использовались для получения обогащенного $^{56}\text{Mn} / 1 /$, бензоилацетонат уранила - для обогащения $^{239}\text{U} / 2 /$; в работе $^{3 /}$ высокая летучесть ацетилацетоната индия использовалась для быстрого отделения его от продуктов деления методом возгонки.

Однако большинство работ, в которых ацетилацетонаты подвергались воздействию ионизирующего излучения, связаны с изучением поведения продуктов отдачи, образующихся в ядерных реакциях, в основном при облучении нейтронами. В этих исследованиях использовались ацетилацетонаты целого ряда металлов: $\text{Co} / 4-8 /$, $\text{Cr} / 5, 9-11 /$, $\text{Pt} / 12 /$; смеси $\text{UO}_2 + \text{Me}^{n+} (\text{AA})_n$, где $\text{Me}: \text{Cu}, \text{Co}, \text{Th}, \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe} / 13, 14 /$.

Для нас представляло интерес изучить взаимодействие ацетилацетонатов циркония и иттрия с высокоэнергичными протонами, а именно оценить распределение ядер отдачи Zr^* и Y^* среди различных химических форм: в хелатной форме, форме с дефицитным содержанием лиганда и в неорганической ионной форме.

Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ использовались кристаллические ацетилацетонаты циркония /марки "ч"/ и иттрия, синтезированного нами по методике /15/. Непосредственно перед облучением эти вещества перекристаллизовывались из соответствующих органических растворителей с последующим высушиванием в вакуум-эксикаторе над $Mg(ClO_4)_2$ в течение ~ 12 часов. В некоторых опытах $Zr(AA)_4$ подвергался очистке сублимацией в вакууме. Результаты, полученные с перекристаллизованным и сублимированным $Zr(AA)_4$, были одинаковы.

Органические растворители /бензол, хлороформ, ацетилацетон и др./, используемые в работе, очищались известными методами.

При облучении ацетилацетонатов циркония и иттрия высокоэнергетическими протонами ядра отдачи Zr^* и Y^* образовывались в реакциях типа:



Мишени облучались выведенным пучком протонов с энергией 660 Мэв и интенсивностью порядка 10^{11} р/см²·сек на синхроциклотроне ОИЯИ при комнатной температуре в течение 5-7 часов. Монитором для определения потока протонов служила Al-фольга и, соответственно, реакция $^{27}Al(p, 3pn) ^{24}Na$. Доза, полученная образцами для $\phi = 6 \cdot 10^{15}$ р/мишень и определенная по методу /16/, была равна $1,8 \cdot 10^7$ рад. Кристаллические порошки облучались в закрытых полиэтиленовых пакетах или в откачанных ампулах для проверки влияния кислорода воздуха. Растворы ацетилацетонатов облучались в запаянных ампулах.

Для разделения химических форм радиоактивных ядер циркония и иттрия, образующихся в облученных ацетилацетонатах, использовались методы хроматографии и сублимации.

Хроматографическое разделение форм позволяло оценить выход нейтральных молекул, образцов с дефицитом

лиганда и неорганических ионов. Разделение производилось по методике, описанной в работах /12,17/. Мы применяли стеклянные колонки / $l = 100$ мм, $d = 3$ мм/, заполненные суспензией кизельгура /размер зерна 0,2-0,5 мм/ в органическом растворителе / C_6H_6 для $Zr(AA)_4$ и $CHCl_3$ для $Y(AA)_3$ /. В колонку вводился раствор облученного ацетилацетоната /5 мг/мл/ в соответствующем растворителе. Элюентами служили C_6H_6 или $CHCl_3$ для хелатной формы, этиловый спирт для дефицитной лигандной формы и щавелевая /0,1 М/ или соляная /6 М/ кислоты для неорганических ионов.

Исходя из термических свойств ацетилацетонатов циркония и иттрия /18/, параллельно мы определяли долю Zr^* , стабилизировавшегося в хелатной форме, проводя сублимацию $Zr(AA)_4$ и $Y(AA)_3$ при давлении 10^{-3} мм рт.ст., температуре $135^\circ C$ в течение двух часов. Эти условия, найденные предварительно на примере $^{95}Zr(AA)_4$, были оптимальными. Количественная возгонка необлученных образцов $Zr(AA)_4$ в течение двух и более часов /до 6 часов/ говорила о термической устойчивости этого ацетилацетоната при выбранных условиях сублимации. Что касается $Y(AA)_3$, то известно, что это соединение нелетуче, поскольку оно содержит, как правило, гидратационную воду /19/. Сублимация радиоактивных ядер циркония в хелатной форме из облученного $Y(AA)_3$, вероятно, возможна в том случае, если в условиях эксперимента ядра отдачи Zr^* стабилизируются к моменту разделения в этой форме.

Содержание радиоактивных ядер Zr^* и Y^* в каждой фракции, полученной после разделения химических форм, определялось радиометрическим методом с помощью гамма-спектрометра, включающего $^{152}Eu(Li)$ -детектор /10 см³, разрешение ~ 3 кэв/ и 4096-канальный анализатор /20/. Поведение циркония прослеживалось по поведению его радиоактивных изотопов $^{86}Zr / T_{1/2} = 16,5$ час, аналитическая гамма-линия с энергией $E_\gamma = 243$ кэв и $^{90}Zr / T_{1/2} = 78,4$ час, $E_\gamma = 908$ кэв/. Содержание иттрия в той или иной фракции оценивалось по $^{87m}Y / T_{1/2} = 14$ час, $E_\gamma = 381$ кэв /21/.

В ряде случаев количество циркония определялось

также гравиметрически /весовая форма ZrO_2 / или комплексонометрическим титрованием с диэтилентриаминпентауксусной кислотой и содержание иттрия при работе с $Y(AA)_3$ -комплексонометрическим титрованием с этим же реактивом.

Экспериментальные результаты

Результаты, полученные при изучении распределения возникающих в облученных ацетилацетонатах ядер отдачи циркония и иттрия между отдельными формами, представлены в таблицах 1,2. Приведенные результаты являются среднеарифметическими значениями большого числа определений ($n \geq 6$) со среднеквадратичной ошибкой.

Результаты таблицы 1 показывают наблюдаемые методом хроматографии химические формы стабилизации ядер отдачи Zr^* и Y^* в зависимости от условий при облучении: фазового состояния хелата /кристаллы или раствор/, влияния атмосферы воздуха /облучение в пакете или в эвакуированной ампуле/.

Прежде всего отметим, что ядра отдачи Zr^* и Y^* при всех условиях эксперимента были обнаружены в изучаемых фракциях: C_6H_6 или $CHCl_3$, C_2H_5OH и $nH_2C_2O_4$ или HCl . Подчеркнем следующие обнаруженные особенности.

$Zr(AA)_4$. При облучении и кристаллов, и раствора $Zr(AA)_4$ ядра отдачи циркония и иттрия имели преимущественный выход в неорганической форме. При облучении кристаллов $Zr(AA)_4$ в отсутствие воздуха /облучение в ампуле/ выход хелатной формы Zr^* и Y^* был несколько ниже, чем при облучении в пакете. Проведенная методом комплексонометрического титрования оценка распределения микроколичеств циркония среди изучаемых химических форм также показала преимущественное содержание циркония в неорганической ионной форме /около 60%/.

$Y(AA)_3$. В облученных на воздухе кристаллах и растворе $Y(AA)_3$ заметно увеличивается выход ядер Zr^* и Y^* в форме с дефицитным содержанием лиганда при

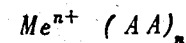
сравнении с облученными кристаллами $Zr(AA)_4$: Zr^* до ~40% и Y^* до ~70-90% при соответствующем уменьшении других форм. При облучении кристаллов $Y(AA)_3$ в отсутствие воздуха возрастал выход хелатной формы Zr^* и Y^* по сравнению с образцами, облученными в пакете.

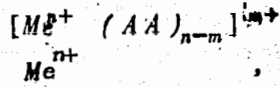
Из результатов, полученных при изучении сублимации кристаллов облученного $Zr(AA)_4$ /табл. 2/, видно, что в сублимат переходило около 50% радиоактивного циркония и 86% неактивного. При сравнении с содержанием циркония в сублимате, полученном от необлученного $Zr(AA)_4$, видно, что происходит некоторое радиолитическое разрушение хелата. Радиоактивных ядер иттрия в сублимате оказалось значительно меньше, чем ядер циркония. Следует заметить, что результаты получились аналогичными для кристаллов $Zr(AA)_4$, облученных в ампуле и в пакете.

Иная картина была получена для ядер отдачи Zr^* и Y^* при сублимации кристаллов облученного $Y(AA)_3$: в сублимат перешло лишь 3-4% Zr^* и Y^* . При титриметрическом определении макроколичеств иттрия, перешедшего в сублимат от облученных и необлученных кристаллов, было получено то же значение, но общий вес взятого для сублимации образца изменялся примерно на 12%, что по расчетам соответствовало удалению еще двух молекул гидратационной воды, которые могли входить в состав исходного синтезированного препарата. Также видно, что при сублимации облученного $Y(AA)_3$ с добавкой летучего $Zr(AA)_3$ содержание Zr^* и Y^* в сублимате увеличивалось до 15-18%.

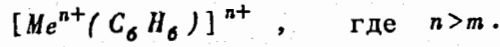
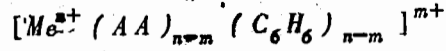
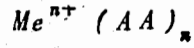
Обсуждение результатов

Как известно, при облучении ацетилацетонатов возможно образование различных по химическому составу форм, содержащих ядра отдачи. В общем виде эти формы могут быть записаны таким образом: для облученных твердых ацетилацетонатов -





и при растворении ацетилацетонатов в органическом растворителе, например, в бензоле возможны такие образцы:



Рассматривая полученные результаты, характеризующие поведение ядер отдачи циркония и иттрия, возникающих при облучении ацетилацетонатов Zr и Y протонами с энергией 660 Мэв, видно, что эти ядра отдачи стабилизируются в различных химических формах, количественный выход которых существенно зависит от метода, используемого для их разделения /хроматография, сублимация, табл. 1 и 2/, что говорит о влиянии вторичных эффектов на судьбу ядер отдачи. Метастабильные образцы различного химического состава, образующиеся при облучении, при последующей обработке облученного вещества переходят, естественно, в одну из устойчивых форм, вследствие чего выход этих последних будет находиться в зависимости от поведения метастабильных форм в данных условиях опыта.

Сравнивая поведение ядер отдачи Zr* и Y* при облучении ацетилацетонатов, содержащих и не содержащих одноименный металл, можно предполагать, что при облучении Y(AA)₃ образование хелатной формы, включающей Zr*, или, соответственно, образование хелата Y* при облучении Zr(AA)₄ может протекать как в результате "горячего" синтеза, так и за счет реакций обмена центрального атома металла в молекуле хелата. Однако метод сублимации показывает, что очень незначительная доля ядер Zr* стабилизируется в хелатной форме при облучении Y(AA)₃, вероятно, это объясняется различной валентностью центрального атома металла, затрудняющей в этом случае внедрение в молекулу хелата одного иона металла вместо другого /13/.

Таблица I

Распределение ⁸⁶Zr, ⁸⁹Zr и ^{87m}Y, образующихся в облученных протонами Zr(AA)₄ и Y(AA)₃, между отдельными химическими формами. (φ = 6,0 · 10¹⁵ протонов/см², хроматографическое разделение), %.

Облученный хелат	Фракция	К р и с т а л л						Р а с т в о р	
		Облучение на воздухе			Вакуумное разделение				
		⁸⁶ Zr	⁸⁹ Zr	^{87m} Y	⁸⁶ Zr	⁸⁹ Zr	^{87m} Y		
Zr(AA) ₄	C ₆ H ₆	23,8±4,0	26,4±1,4	22,4±0,7	14,0±0,8	13,0±1,3	26,4±2,9	22,91±8,9	36,5±8,0
	C ₂ H ₅ OH	7,6±1,0	10,0±1,6	13,5±0,7	9,1±2,0	7,2±1,3	17,2±1,1	12,8±5,7	17,2±4,9
	H ₂ C ₂ O ₄	66,0±4,0	63,6±3,1	22,0±1,4	76,9±2,8	79,7±2,6	56,4±4,0	67,2±5,8	42,1±6,04
Y(AA) ₃	CHCl ₃	16,7±1,5	-	3,4±0,2	41,3±6,0	-	21,3±6,3	16,8±3,2	15,8±4,4
	C ₂ H ₅ OH	42,4±3,0	-	91,3±0,4	22,0±5,5	-	12,7±5,4	43,1±3,9	67,0±6,8
	HCl	40,9±4,5	-	5,3±0,1	38,7±5,2	-	60,7±12,0	43,3±8,9	23,1±4,4

Таблица 2

Выход хелатных форм радиоактивных ядер ^{86}Zr , ^{89}Zr , ^{87m}Y (%) при сублимации облученных кристаллов $\text{Zr}(\text{AA})_4$ и $\text{Y}(\text{AA})_3$. ($\phi = 5,5 \cdot 10^{15}$ протонов/см²)

Хелат	Содержание макроколичества вещества в сублимате (%)						
	^{86}Zr	^{89}Zr	^{87m}Y	Хелатный хелат			
				Облученный хелат	Необлученный хелат		
			По изменению веса	По измерению геометрического деления металла	Геометрическое определение металла		
$\text{Zr}(\text{AA})_4$	49,0±2,5	50,5±1,0	11,6±3,6	86,4±2,0	84,5±3,2	98,9±0,5	100±5
$\text{Y}(\text{AA})_3$	4,5 ±1,8	-	2,4±1,4	11,8±1,4	2,1±1,1	13,7±0,4	1,6±0,5
$\text{Y}(\text{AA})_3$ 10 мг необлученного $\text{Zr}(\text{AA})_4$			18,4±4,6				

С другой стороны, отсутствие при сублимации носителя, способствующего переносу ультрамикрочастиц Zr^* в хелатной форме также сказывается на содержании Zr^* в сублимате, полученном из $[\text{Y}(\text{AA})_3]^*$ поскольку контрольный опыт с добавкой необлученного $\text{Zr}(\text{AA})_4$ показал увеличение Zr^* , переходящего в сублимат.

Хроматографический метод, используемый для разделения химических форм ядер отдачи Zr^* и Y^* показывает стабилизацию ядер отдачи с учетом взаимодействия облученного вещества и с растворителем, и с наполнителем колонки, которые могут, несмотря на соответствующую подготовку, содержать следы воды. Использование этого метода для разделения химических форм ядер отдачи представляет определенный интерес, поскольку в этом случае появляется возможность получать различные по составу меченые формы этих ядер отдачи.

Сравнивая выход ядер отдачи Zr^* и Y^* в хелатной форме в облученных высокоэнергетическими протонами ацетилацетонатах с удержанием ядер отдачи, наблюдаемом при изучении других ядерных превращений в ацетилацетонатах металлов, например, в реакциях (n, γ) , $(n, 2n)^{4-12}$, можно видеть, что наши и литературные данные, полученные хроматографическим методом или методом экстракции, весьма близки, хотя условия опыта, например, поглощенная доза радиации и т.д. оказывают свое влияние. Относительно невысокие величины удержания, наблюдаемые в облученных ацетилацетонатах, указывают на то, что значительная доля атомов отдачи, выброшенных из молекул во время ядерного процесса, имеет путь отдачи больше, чем размеры молекулы AA-та, и вероятность их рекомбинации как с различными возникающими радикалами, так и с материнской молекулой относительно невелика. Кроме того, следует учитывать, что образующиеся в структуре лиганда дефекты, например, смещение атомов углерода или кислорода, будут приводить к появлению дефицитных лигандных и неорганических ионных образцов.

И, наконец, несомненно, что воздействие той или иной среды, определяемое выбранным методом анализа, су-

щественно сказывается на распределении ядер отдачи в различных химических формах.

В настоящее время ясно, что существующие, по большей части физические теории, описывающие механизм стабилизации атомов отдачи, возникающих в ядерных процессах, не в состоянии объяснить этот сложный физико-химический процесс без учета влияния химических свойств окружающих молекул, фазового состояния среды и других вторичных факторов. Касаясь механизма поведения ядер отдачи в облученном веществе, описываемого такими этапами, как ядерный процесс → разрыв связей в химическом соединении и освобождение "горячего" атома → охлаждение его /"горячие" реакции/ → термальные реакции /вплоть до химического отделения/²², мы можем считать, что в наших экспериментах определяющим является последний этап - термальные реакции, т.к. существенное влияние на стабилизацию ядер отдачи в той или иной химической форме оказывает последующая обработка облученных образцов.

Заключение

Получена информация о химическом поведении ядер отдачи циркония и ниобия, возникающих при облучении ацетилацетонатов этих элементов протонами с энергией 660 Мэв.

Показано, что выход ядер отдачи в материнской форме /в форме хелата/ зависит от условий эксперимента и от выбранного метода анализа, что указывает на преимущественное протекание реакций ядер отдачи после их "охлаждения".

Задавая определенные условия опыта, можно получить ядра отдачи с преимущественным выходом в той или иной химической форме.

Литература

1. U.Drehmann, Z. Physikal. Chem., 53, 4, 227 (1943).
2. K.Stärke. Naturwissensch. 30, 38/39, 577 (1942).

3. H.V.Weiss, M.E.Ballon. J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 9, 1917 (1965).
4. A.Nath. Proceed. Symp. Prague, Chem. Effects of Nuclear Transform. 1, 335, IAEA, Vienna (1961).
5. J.C.Machado, R.M.Machado, J.I.Vargas. Proceed. Symp. Vienna, Chem. Effects of Nuclear Transform. 2, 195, IAEA, Vienna (1965).
6. T.Tominaga, K.Fujivara. Bull. Chem. Soc. Jap., 43, 2279 (1970).
7. J.Shankar, K.S.Venkateswarlu, A.Nath. Proceed. Symp. Prague, Chem. Effects of Nuclear Transform. 1, 309, IAEA, Vienna (1961).
8. T.Tominaga, T.Sakai, K.Fujiwara. Bull. Chem. Soc. Jap., 44, 11, 3036 (1971).
9. I.Gainar, A.Ponta. Rev. Roum. Phys., 13, 10, 887 (1968).
10. I.Gainar, A.Ponta. J.Inorg. Nucl. Chem., 33, 2291 (1971).
11. I.Gainar, A.Ponta. Radiochem. Radioanal. Lett., 7, 2, 79 (1971).
12. E.Belgrave. Radiochem. Radioanal. Lett. 7, 5/6, 323 (1971).
13. H.Meinhold, P.Reichold. Radiochim. Acta, 11, 3/4, 175 (1969).
14. H.Meinhold, P.Reichold. Radiochim. Acta., 15, 2, 76 (1971).
15. J.G.Stites, C.N.McCarti, L.L.Quill. J. Amer. Chem. Soc. 70, 3142 (1948).
16. W.Stolz, K.Prokert. Kernenergie, 8, 7, 425 (1965).
17. Th.Moeller, E.Gulayas. J. Inorg. Nucl. Chem., 5, 245 (1958).
18. Р.Мошьер, Р.Риверс. Газовая хроматография металлов. "Мир", М. /1967/.
19. J.A.Cunningham, D.E.Sands, W.F.Wagner. Inorg. Chem., 6, 499 (1967).
20. В.С.Александров, Ф.Дуда, О.И.Елизаров, Г.П.Жуков, Г.И.Забиякин, З.Зайдлер, И.Звольски, Е.Т.Кондрат, З.В.Лысенко, В.И.Приходько, В.Г.Тишин, В.И.Фоминных, М.И.Фоминых, В.М.Цупко-Ситников. Препринт ОИЯИ, 13-4273, Дубна, 1969.
21. С.М.Lederer, J.M.Hollander, I.Perlman. Table of Isotopes, 6th Edition, N.Y., L., Sydney (1968).
22. K.Svoboda. Proceed. Symp. Prague, Chem. Effects of Nuclear Transform. 1, 289, IAEA, Vienna (1961).

Рукопись поступила в издательский
28 мая 1973 года.