

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА



У/ИТ - 74

Р6 - 7467

3-177

890/2-74

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

К ВОПРОСУ ОБ ОБРАЗОВАНИИ ХЕЛАТОВ
РАДИОАКТИВНЫХ АТОМОВ ЦИРКОНИЯ
И ИТТРИЯ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ПРОТОНАМИ
С ЭНЕРГИЕЙ 660 МЭВ
СУСПЕНЗИЙ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ ЦИРКОНИЯ
И НИОБИЯ В РАСТВОРАХ
НЕКОТОРЫХ БЕТА-ДИКЕТОНОВ

1973

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ

P6 - 7467

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

К ВОПРОСУ ОБ ОБРАЗОВАНИИ ХЕЛАТОВ
РАДИОАКТИВНЫХ АТОМОВ ЦИРКОНИЯ
И ИТТРИЯ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ПРОТОНАМИ
С ЭНЕРГИЕЙ 660 МЭВ
СУСПЕНЗИЙ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ ЦИРКОНИЯ
И НИОБИЯ В РАСТВОРАХ
НЕКОТОРЫХ БЕТА-ДИКЕТОНОВ

Направлено в Radiochem. Radioanalyt. Letters

Объединенный институт
ядерных исследований
БИБЛИОТЕКА

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

P6 - 7467

К вопросу об образовании хелатов радиоактивных атомов циркония и иттрия при облучении протонами с энергией 660 МэВ суспензий порошков металлов Zr и Nb в растворах некоторых бета-дикетонов

Изучалось химическое поведение радиоактивных ядер циркония и иттрия, образующихся при облучении суспензий металлических порошков циркония и ниобия в растворах бета-дикетонов. Показана зависимость образования хелатных молекул Zr* и Y* от типа бета-дикетона. Образование химических форм радиоактивных ядер обсуждается в зависимости от механизма перехода их из облученного металла в раствор бета-дикетона.

Препринт Объединенного института ядерных исследований.
Дубна, 1973

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

P6 - 7467

On Formation of Chelates of Radioactive
Zr and Y Atoms by Irradiating the Suspensions
of Zr and Nb Powders with 660 MeV Protons in
the Solutions of Some Beta-Diketones

The chemical behaviour of Zr* and Y* atoms formed by irradiating the suspensions of Zr and Nb metal powders in acetylacetone, benzoylacetone, trifluoroacetylacetone and hexafluoroacetylacetone by 660 MeV protons is studied. The yield of labelled beta-diketonate increases as one progresses from non-fluorinated to fluorinated compounds. The formation of the chemical forms of radioactive atoms as a function of the mechanism of their passage from the irradiated metal to beta-diketone solution has been discussed.

Preprint. Joint Institute for Nuclear Research.
Dubna, 1973

В предыдущей работе, посвященной изучению химического поведения атомов отдачи циркония и иттрия при облучении их ацетилацетонатов /1/ было показано, что последующая обработка облученных кристаллов влияет на стабилизацию атомов отдачи в той или иной химической форме: хелатной, с дефицитом лиганда и в неорганической.

Целью настоящей работы было изучение образования химических форм радиоактивных атомов Zr* и Y* в условиях, позволяющих, до некоторой степени, исключить эффект растворения. Из этих соображений в качестве исследуемой системы были выбраны суспензии мелкодисперсных порошков металлов, служащих облучаемым исходным материалом, в растворах бета-дикетонов. Использование облученных суспензий имело преимущество и в препаративном отношении, поскольку макроколичества материала мишени, т.е. порошок, можно было быстро отделить от раствора, в котором тормозились ядра отдачи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовались суспензии порошков металлов циркония и ниобия с размерами зерен 1-10 μ кв в растворах следующих бета-дикетонов: ацетилацетон /АА/, бензоилацетон /БА/, трифторацетилацетон /ТФАА/ и гексафторацетилацетон /ГФАА/. АА подвергался очистке /2/; БА, /"Реахим"/, после очистки использовался в виде бензольного раствора (6М); ТФАА, Eastman Kodak, Co., USA,

ГФАА, Koch-Licht Lab. LTD, Colnbrook - Bucks использовались без дополнительной очистки. На примере ГФАА было изучено влияние разбавления дикетона бензолом на выход различных химических форм радиоактивных атомов Zr* и Y*.

Суспензии /0,5 г металлического порошка в 1 мл бета-дикетона/ облучались в запаянных стеклянных ампулах в тех же условиях, что и раньше /1/. Химические формы радиоактивных атомов Zr* и Y*, стабилизировавшихся в растворах бета-дикетонов, после отфильтровывания порошка разделялись методом хроматографии с последующим радиометрическим анализом /1/.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные результаты, полученные при определении химических форм радиоактивных атомов Zr* и Y*, образующихся при облучении суспензий металлических порошков циркония и ниобия и попадающих в раствор бета-дикетона, представлены в таблице 1.

Как видно из приведенных данных, наибольший выход хелатных молекул Zr* и Y* наблюдался в среде фторированных бета-дикетонов, выход форм с дефицитом лиганда в различных бета-дикетонах менялся незначительно, а содержание ионных форм изменялось, в основном, в соответствии с изменением выхода хелатных молекул.

Можно полагать, что образование различных химических форм радиоактивных атомов циркония и иттрия при облучении выбранных нами систем происходит при переходе этих атомов в растворы бета-дикетонов и при взаимодействии с ними и с теми соединениями, которые возникают в процессе облучения этих органических растворов. Переход радиоактивных атомов с поверхности облучаемых металлических порошков в органический раствор возможен как за счет их отдачи в результате ядерных реакций, протекающих под воздействием высокоэнергетических протонов, так и при растворении металлов в бета-дикетонах /3/. В табл. 2 приведены не-

Таблица 1

Распределение (в%) радиоактивных атомов циркония и иттрия по отдельным химическим формам при облучении суспензий порошков Zr_{мет} и Nb_{мет} в растворах бета-дикетонов

β-дикетон	Химическая форма ж)	Zr _{мет}		Nb _{мет}	
		Zr-86	Y-87m	Zr-86	Y-87m
АА	[Me ⁿ⁺ (AA) _n]	22,3±2,2	1,58±1,8	14,0±6,2	9,8±4,3
	[Me ⁿ⁺ (AA) _{n-m}] ^{m+}	10,5±5,8	4,2±1,2	11,8±3,3	11,0±2,5
	Me ⁿ⁺	62,7±2,7	58,3±3,7	67,6±10,0	68,7±11,4
	остаток на колонке	3,6±3,8	21,5±3,9	4,3±1,5	16,3±6,6
БА	[Me ⁿ⁺ (БА) _n]	21,6±3,4	3,6±2,2	12,1±6,5	не опред.
	[Me ⁿ⁺ (БА) _{n-m}] ^{m+}	2,4±1,2	2,3±0,8	2,4±0,8	- "
	Me ⁿ⁺	71,2±3,7	78,0±11,4	78,5±3,9	- " -
	остаток на колонке	4,8±1,4	27,9±0,7	7,0±1,8	- " -
ТФАА	[Me ⁿ⁺ (ТФАА) _n]	70,9±7,7	75,5±1,7	78,8±9,4	41,1±8,8
	[Me ⁿ⁺ (ТФАА) _{n-m}] ^{m+}	6,4±3,4	1,2±0,2	13,9±3,6	30,5±7,6
	Me ⁿ⁺	20,8±3,2	21,6±0,6	7,9±1,7	27,5±7,8
	остаток на колонке	1,9±1,1	1,7±0,6	2,1±0,7	0
ГФАА	[Me ⁿ⁺ (ГФАА) _n]	70,2±5,0	40,7±2,6	86,5±0,3	60,7±4,9
	[Me ⁿ⁺ (ГФАА) _{n-m}] ^{m+}	16,4±5,3	33,9±6,5	8,7±1,4	31,5±4,6
	Me ⁿ⁺	9,8±0,3	23,4±4,2	3,8±1,4	7,8±0,4
	остаток на колонке	3,5±0,0	2,0±0,3	1,0±0,1	0

ж) n > m ; n_{Zr} = 4 ; n_Y = 3 ; Me = Zr*, Y*

Таблица 2

Растворимость (в γ) Nb_{мет} в бета-дикетонах (125 мг порошка + 0,25 мл бета-дикетона)

Металл	Время контакта	бета-дикетон	
		АА	ТФАА
Nb необл.	24 часа	нет	58
Nb облуч.	24 часа	нет	260

которые результаты, полученные при оценке растворимости порошка Nb *мет.* в условиях наших опытов, они также показывают зависимость от характера β -дикетона.

Наши результаты по растворимости необлученного порошка Nb *мет.* в АА хорошо согласуются с литературными данными ^{/3/}, но для ТФАА таких данных мы не нашли. Наблюдаемая в наших опытах большая растворимость Nb *мет.* в ТФАА по сравнению с АА может быть объяснена более кислым характером фторированного дикетона в результате большего содержания его в энольной форме за счет трифторметильных групп ^{/4/}.

На основании полученных данных /табл. 1 и 2/ можно сказать, что поведение атомов Zr* и Y* в выбранных системах определяется, в основном, химическими свойствами среды. Большой выход хелатных молекул Zr* и Y* в суспензиях фторированных дикетонов по сравнению с суспензиями в АА и БА /табл. 1/ может быть объяснен различием энергии связи C—N у центрального углеродного атома лиганда за счет появления в молекуле фторированного бета-дикетона сильно отрицательных заместителей - атомов фтора, которые вследствие индукционного эффекта ослабляют эту связь в наиболее реакционноспособном месте молекулы лиганда ^{/5/}, что тем самым может способствовать образованию хелатных молекул.

Другая причина более высокого выхода хелатных молекул Zr* и Y* при облучении суспензий, содержащих фторированные бета-дикетоны, может заключаться в различной растворимости металлов в разных бета-дикетонах. Мы сделали попытку оценить, какой вклад в образование хелатных молекул Zr* и Y* имеют оба предложенных механизма, т.е. "горячий синтез" при отдаче и просто химическое взаимодействие при растворении металла. Для этого был проведен такой контрольный опыт: облучался порошок металлического ниобия, который затем обрабатывался растворами АА и ТФАА, причем время контакта облученного порошка с бета-дикетоном соответствовало времени контакта металла и бета-дикетона в облучаемой суспензии, т.е. сюда включалось время выдержки суспензии металл + бета-

дикетон от момента ее приготовления до облучения, время облучения и время от конца облучения до начала разделения химических форм. Проведенные исследования показали, что при растворении облученного порошка ниобия в бета-дикетонатах атомы Zr* и Y*, попадающие в раствор, стабилизируются в тех же химических формах, которые наблюдались и при облучении суспензий /табл. 3/.

При сравнении соответствующих результатов таблиц 1 и 3 видно, что при использовании ацетилацетона в случае растворения, выход Zr* и Y* в хелатной и дефицитной формах выше по сравнению с тем, что наблюдалось в облученной суспензии. Для ТФАА содержание Zr* и Y* в хелатной форме заметно уменьшалось, причем Y* стабилизировался только в дефицитной и неорганической ионной формах в соотношении 1:1. Таким образом, можно сказать, что переход атомов Zr* и Y* в раствор бета-дикетона за счет растворения облученного металла имеет определенный и заметный вклад. В тех же условиях, когда облучается суспензия, полученные результаты отражают влияние как растворения, которое усиливается при облучении /табл. 2/, так и влияние радиолитических процессов.

Влияние разбавления бета-дикетона бензолом показано на рис. 1, из которого видно, что выход хелатных форм Zr* и Y* падает с разбавлением, причем этот эффект для Y* при соотношениях ТФАА/ C₆H₆ ≤ 3 мало меняется.

Наблюдаемое уменьшение выхода хелатной формы атомов Zr* и Y*, происходящее с разбавлением ТФАА бензолом, можно объяснить как влиянием концентрации бета-дикетона на происходящие при растворении процессы, так и тем, что атомы отдачи в этом случае теряют энергию возбуждения при соударениях с молекулами разбавителя до значений, меньших значения энергии связи C—N в молекуле лиганда, вследствие чего уменьшается возможность образования хелатных молекул.

Относительно низкий выход хелатных форм Zr* и Y* в системе, содержащей БА, можно приписать тому, что бензольное кольцо этого соединения играет такую

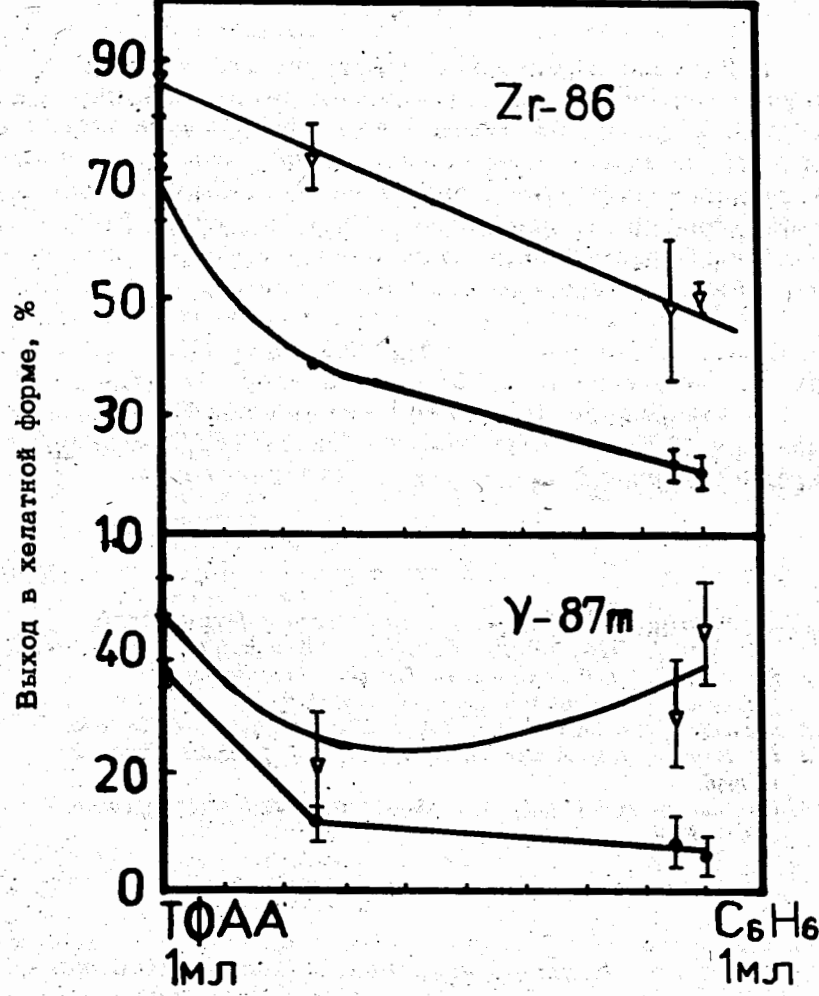
Таблица 3

Распределение (%) радиоактивных атомов циркония и иттрия по отдельным химическим формам при экстрагировании их из облученного порошка ^{138}Me мет раствором бета-дикетона (125 мг порошка + 0,25 мл бета-дикетона)

Химическая форма	^{138}Me мет + бета-дикетон			
	AA		ТФАА	
	Zr-86	Y-87m	Zr-86	Y-87m
$[\text{Me}^{n+}(\text{лиганд})_n]$	26,5±2,1	34,5±6,2	55,1±1,9	0
$[\text{Me}^{n+}(\text{лиганд})_{n-m}]^{m+}$	30,5±5,3	25,0±5,2	19,3±1,2	43,2±6,8
Me^{n+}	43,6±7,3	40,5±1,0	25,0±1,2	56,9±6,8
Остаток на колонке	5,2±0,2	19,6±0,9	0	0

Влияние разбавления ТФАА бензолом на выход хелатных форм радиоактивных атомов циркония и иттрия

● - Zr мет. + ТФАА / C_6H_6 , Δ - Nb мет. + ТФАА / C_6H_6



же роль, как и ароматический разбавитель для ТФАА.

ВЫВОДЫ

1. Изучено химическое поведение атомов Zr^* и Y^* , образующихся при облучении суспензий порошков циркония и ниобия в АА, БА, ТФАА, ГФАА протонами с энергией 660 МэВ. Результаты показали, что выход меченого бета-дикетоната растет при переходе от нефторированных к фторированным соединениям, что возможно благодаря различной реакционной способности атома водорода у центрального углеродного атома лиганда.

2. Обсуждается образование химических форм радиоактивных атомов в зависимости от механизма перехода их из облученного металла в раствор бета-дикетона.

В заключение авторы выражают свою благодарность доктору К.Ронно /Лувенский университет, Бельгия/ за предоставление фторированных бета-дикетонов.

Литература

1. Н.Г.Зайцева, Х.М.Исламова, Нгуен Гуинь Май, К.Ронно, Препринт ОИЯИ, Р6-7203, Дубна, 1973.
2. D.D.Perrin, W.L.E.Armarego, D.R.Perrin. Purification of Laboratory Chemicals. Pergamon Press, 1966.
3. S.Barnartt, R.G.Charles, L.W.Littau. J. Phys. Chem., 62, 763, 1958.
4. R.L.Belford, A.E.Martell, M.Calvin. J. Inorg. Nucl. Chem., 2, II, 1956.
5. R.E.Sievers, B.W.Ponder, M.L.Morris, R.W.Moshier. Inorg.Chem. 2, 693, 1963.

Рукопись поступила в издательский отдел
28 сентября 1973 года.