



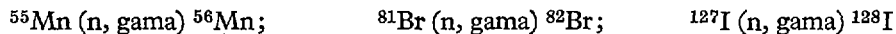
CS06RA556

## HEMIJA VRUĆEG ATOMA

S. Veljković

Daje se pregled rada na hemiji vrućeg atoma od osnivanja Instituta do danas, pri čemu se naročito ističe uloga koju je u tome imao prof. P. Savić. Dok su u prvom periodu istraživanja u ovoj oblasti doprinosila rešavanju raznih problema proizvodnje radioaktivnih izotopa, ona su danas tesno povezana sa radom u radiohemiji, fizičkoj hemiji tečnih i čvrstih sistema, kinetici brzih reakcija, doprinoseći sa svoje strane razvoju tih oblasti.

Hemija vrućeg atoma obuhvata reakcije visokoenergetskih atoma nastalih u toku nuklearnih, radijacionih ili fotohemijskih reakcija. Napr., kod nuklearnih reakcija:



usled emisije gama zraka i usled važenja principa o održanju impulsa, dolazi do trzaja (uzmaka) atoma. Energija uzmarka, Er, je

$$Er = 536 E_{\text{gama}}^2 / A$$

pri čemu je  $E_{\text{gama}}$  energija gama zraka u MeV, A masa atoma u kome dolazi do uzmarka. Energija Er je data u eV. U većini slučajeva je Er reda veličine 100 i više eV, što je znatno više od energije veze kod većine hemijskih jedinjenja koja iznosi oko 5 eV. U okolini vrućeg atoma dolazi do mnogih disocijativnih procesa. Sam atom se izdvaja iz polaznog jedinjenja i ostaje u nekom od svojih valentnih stanja pogodnih za njegov nezavisni opstanak u toj smeši, ili reaguje sa okolnim jedinjenjima gradeći ponovo polazno jedinjenje ili neke nove vrste. Velika raznovrsnost reakcija u okolini vrućeg atoma se koristi za izdvajanje tog atoma, koji je kod većine nuklearnih reakcija radioaktivan, tako da je to jedna od metoda izolacije i koncentrisanja radioaktivnih izotopa. Sekundarne hemijske reakcije gde vruć atom ponovo reaguje sa okolinom često služe za radiosintezu novih jedinjenja tog atoma.

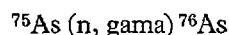
Zbog složene prirode reakcija vrućeg atoma i velike mogućnosti za njegovo izdvajanje iz raznih materijala, hemija vrućeg atoma se ispituje uporedo sa radiohemijskim radovima kod prirodnih i veštačkih radioaktivnih izotopa. Zato je i u Radiohemijskoj laboratoriji Instituta „Boris Kidrič“ paralelno rađeno na hemiji vrućeg atoma i na radiohemiji uopšte.

Na početku rada Radiohemijske laboratorije su stvoreni uslovi za izdvajanje prirodnih radioaktivnih izotopa iz uranovog i torijumovog niza. Već 1950. godine je pripremanje izvora Po, RaD, RaE i dr. funkcionisalo na rutinskom nivou, tako da se većina tih izvora koristila za rad saradnika Fizičke laboratorije.

Prof. Pavle Savić je osnivač Radiohemijske laboratorije u kojoj je, pored razvoja radiohemijskih metoda započeo rad i na nuklearnoj hemiji radioaktivnih izotopa nastalih u reakcijama sa neutronima. Pošto je postavio uređaj za prikupljanje Rn iz 1 g Ra, koji je Laboratorija posedovala, uhodao je i postupak pripremanja izvora neutrona Rn + Be (jačine oko 1000 mCi), tako da su ubrzo realizovane prve nuklearne reakcije u našoj zemlji. Ovi izvori su takođe omogućili rad na neutronske fizici.

Vrlo dinamičan i široko zainteresovan, sa velikim iskustvom u radu na najaktuelnijim pitanjima nuklearne hemije, prof. P. Savić nije dozvoljavao čist praktikizam u Laboratoriji i Institutu već je obratio pažnju na mnoge fundamentalne probleme nuklearne hemije. Navodimo neke od njegovih gledišta (1): „Dok smo u klasičnoj hemiji neaktivnih elemenata imali posla sa valentnim stanjima, imali smo reversibilne — povratne pojave . . . Međutim, u nuklearnoj hemiji imamo posla sa ireversibilnim procesima — promene na jezgru su nepovratne . . . Tek kada se završi nuklearni hemizam, nastaje normalno hemijsko ponašanje izotopa kao elementa i tada su moguće reverzibilne (hemijske) . . . reakcije. Taj je prelaz iz jednog u drugi svet pojava vrlo brz ali vremenski određen. Uloga savremenog fizikohemičara uopšte, bila bi da taj prelazni period iskoristi za nova ostvarenja, za otkrića novih osobina tih metastabilnih stanja . . . Govoreći o tom prelaznom stanju izotopa . . . moramo podvući da tom stanju odgovara nenormalna elektronska konfiguracija, koju potencijalno možemo i treba iskoristiti.“

Ova gledišta su postojala od početka rada Instituta, pa zato prva publikacija o izolaciji radioaktivnog  $^{76}\text{As}$  izlazi već 1950. godine (2). Vodeći računa o energiji uzmarka i disocijaciji polaznog jedinjenja (Na-kakodilata), izdvojen je radioaktivni arsen koji nastaje u reakciji:

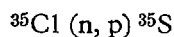


Usled uzmarka on ostaje u rastvoru u vodi u obliku arsenita, tako da se može izdvojiti sa solima srebra kao talog  $\text{Ag}_3\text{AsO}_3$ , pa daljim razlaganjem ovoga pomoću  $\text{HCl}$  (posle filtracije polaznog rastvora) osloboditi od  $\text{AgCl}$ . Krajnji rastvor sadrži  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  u kome je sav arsen u obliku  $^{75}\text{As}$  („bez nosača“) što dotle nije bilo ostvareno. Prinos radioaktivnog izotopa je preko 85%. To je znatno poboljšanje u odnosu na ranije podatke publikovane 1948. godine. (P. Sue, J. Chim. phys., **45**, 177 (1948), pa se pored iskorišćenja za praktične ciljeve u Institutu (za rad biologa) ovo ispitivanje hemije  $^{75}\text{As}$  može uzeti i kao dokaz o aktuelnosti prvih istraživanja u toj oblasti. Na tom principu samostalnog rešavanja proizvodnih i fundamentalnih pitanja je produžen rad ne samo na hemiji vrućeg atoma već i u mnogim drugim oblastima. To obeležava jedno izvanredno kreativno i stimulativno stanje rada velikog broja mlađih saradnika prof. P. Savića koji su sa njim razvili veliki broj novih oblasti i novih organizacionih jedinica (3).

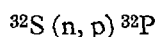
Rad na hemiji vrućeg atoma se odvijao u okviru Hemijske laboratorije (koja je obuhvatala i Radio-hemijsku laboratoriju). Rađeno je na hemiji vrućeg atoma Co, U i halogena. Posebno se ispitivao uticaj termičke stabilnosti i fotostabilnosti polaznih jedinjenja na moguće prinose i hemijske oblike vrućeg atoma (4). Korišćena su, takođe, kompleksna jedinjenja urana radi ispitivanja hemije vrućeg atoma i kod  $^{239}\text{U}$  (diplomski rad jednog saradnika). Dosta je pažnje obraćeno razvoju mlađih saradnika, ali je znatan napor uloženi u pripremanje izvora za druge laboratorije, pri čemu su korišćeni rezultati uzmarka i reagovanja vrućeg atoma. Izgradnja kaskadnog akceleratora od 1,5 MeV je omogućila vrlo intenzivan rad na hemiji vrućeg atoma mnogih izotopa i na njihovom izolovanju. Pripreman je  $^{24}\text{Na}$ ,  $^{82}\text{Br}$  i dr., a uporedo je dokazano važenje principa teorije sudara u reakcijama uzmarka radioaktivnog broma, što dopunjava znanja o kinetici vrućeg atoma u rastvorima (5).

Pripreme za izgradnju reaktora su, prirodno, obuhvatile saradnike grupe za hemiju vrućeg atoma. Njihov rad je usmeren ka iskorišćenju podataka o hemiji vrućeg atoma i njegove okoline za poboljšanje metoda izdvajanja i koncentrisanja  $^{35}\text{S}$ ,  $^{32}\text{P}$ ,  $^{131}\text{J}$ ,  $^{198}\text{Au}$ ,  $^{51}\text{Cr}$  i dr. U toku 3—4 godine su provereni mnogi hemijski postupci, izvršena su mnoga samostalna ispitivanja i dobijena mnoga poboljšanja i nova rešenja za proizvodnju radioaktivnih izotopa. Znatan broj publikacija sa rezultatima toga rada je objavljen i prihvaćen u svetu kao doprinos savremenim rešenjima proizvodnje radioaktivnih izotopa (6—15). Proizvodnja danas funkcioniše kao poseban pogon u Institutu.

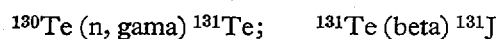
Navešćemo neka rešenja od interesa i za hemiju vrućeg atoma (6, 11). Proizvodnja  $^{35}\text{S}$  je zasnovana na reakciji u  $\text{KCl}$ :



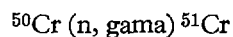
Novonastali radioaktivni izotop sumpora je najvećim delom oksidovan u toku ozračivanja i stajanja mete posle vađenja iz reaktora, tako da pri rastvaranju u vodi daje preko 90% sulfata. To se može iskoristiti za adsorpciju iz rastvora tog jona na  $\text{Al}_2\text{O}_3$  čiji je afinitet za hloride mnogo slabiji. Ispiranjem vodom (udaljenjem hlorida) i eluiranjem sa  $\text{NH}_4\text{OH}$ , radioaktivni sumpor visoke aktivnosti prelazi u rastvor u čistom obliku bez primesa i nosača. Slična razmatranja su dovela do izdvajanja fosfata (odn.  $^{32}\text{P}$ ) na  $\text{MgO}$ , kao i do njegovog oslobađanja od makroskopskih količina sulfata (9, 15), odnosno polaznog materijala za reakciju:



Poboljšanja i svestrana ispitivanja problema proizvodnje  $^{131}\text{J}$  su postignuta za sisteme  $\text{TeO}_3$  i telurne kiseline (14) gde se dešava reakcija:



kao i za sisteme u kojima se dobija radioaktivni hrom (12, 13):



Dalja istraživanja na polju hemije vrućeg atoma su donekle ostala u vezi sa kompleksnom hemijom procesa u gore navedenim metama (16).

U toku poslednjih godina su ispitivani odnosi u specifičnim jedinjenjima, organskim jedinjenjima fosfora, kao i u polifosfatima. Tu je dokazan veliki broj raznovrsnih proizvoda, što je omogućilo bolje sagledavanje raznih faza u toku postojanja vruće zone oko radioaktivnog  $^{32}\text{P}$ . Primenom vrlo efikasne elektrohromatografije izvođene su i identifikovane mnoge novonastale vrste, čija je egzistencija zavisila od hemijskih i termičkih odnosa u toku i posle ozračivanja. To ukazuje na vrlo reaktivna međustanja i na termički karakter mnogih njihovih reakcija (26, 27).

Uticaj termičke difuzije komponenata oko vrućeg atoma je dokazan u većem broju radova koje su saradnici grupe realizovali u Institutu i van njega (17—20). Posebno je ispitivan uticaj strukture čvrstog

tela koje služi kao materijal za proizvodnju vrućeg atoma. Radioaktivni  $^{51}\text{Cr}$  koji je dobijen u  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  vrlo lako ostaje u redukovanom stanju (preko 90% prinosa) ako je hromat deponovan na  $\text{MgO}$  pre ozračivanja. Oksido-redukciona ravnoteža hroma mnogo zavisi od podloge i u slučaju deponovanja na  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i silika-gelu. Termički i hemijski uslovi rada modifikuju primarnu raspodelu, pa je cela skala oksido-redukcionih odnosa realizovana. To je isto dokazano i za  $^{131}\text{I}$  koji postaje u  $\text{TeO}_2$  (21—23).

Vrlo je aktuelno pitanje koja je faza u složenim reakcijama vrućeg atoma odlučujuća. Primarna raspodela bi se donekle ogledala u izotopnom efektu (zbog različitih tipova gama emisije) kod vrućeg atoma. Međutim, sekundarne reakcije zavise od difuzije skoro svih komponenata kristalne strukture, tako da je krajnja raspodela znatno modifikovana (28, 29). Koliko je važan doprinos svih sastojaka kristala nađeno je u povećanoj redukciji  $^{51}\text{Cr}$  u hromatima dopingovanim anjonima (halogena). Međutim, kinetika reagovanja sastojaka je nejasna, mada ukazuje na važnost energetskih nivoa u kristalima (24).

Promene u čvrstim telima su rezultanta reakcija vrućeg atoma i mogućih radijacionih promena u toku ozračivanja, što je izrazito dokazano znatnim modifikacijama na površini  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ozračenog sa  $10^{18}\text{n/cm}^2$ . Promena kapaciteta adsorpcije i termodinamičke i kinetičke veličine procesa na površini ukazuju na pojavu desetostruko jačih centara adsorpcije usled uzmaka radioaktivnog aluminijuma i usled obimnog radijacionog oštećenja gama zracima i brzim neutronima. Analiza promena je potvrdila veliku osetljivost novih centara, tako da je i na pritisku od  $10^{-2}$  mm Hg atmosfera oko oksida imala veći uticaj od sumarnog iznosa promena (25). Isto se može pretpostaviti i za okolinu vrućeg atoma, pošto je do sada uvek dokazana izuzetna termička osetljivost.

Danas se u radu grupe za hemiju vrućeg atoma teži boljem diferenciranju primarnih i sekundarnih reakcija, mada je najveći deo rezultata dobijen pri uslovima gde ove druge preovlađuju. U toku su analize merenja pomoću paramagnetne rezonance spina, X-zraka i dr., sa ciljem boljeg definisanja metastabilnih struktura u ozračenim kristalima. Posebno je obraćena pažnja analizi kinetičkih podataka za sekundarne reakcije. Proračunavanja pomoću analognih i digitalnih računara su pomogla u boljem diferenciranju pojedinih tipova reakcija, a posebno je uočena uloga reakcija koje zavise od difuzije reagujućih komponenata oko vrućeg atoma.

Grupa za hemiju vrućeg atoma, po prirodi svoje problematike, učestvuje u razvoju radiohemije, fizičke hemije tečnih i čvrstih sistema, hemijske kinetike brzih reakcija i dr., slično ranijem učešću u rešavanju pitanja iz proizvodnje radioaktivnih izotopa, ili hemije urana i sl. Na taj način, u krajnjoj liniji, pomaže proširenju savremenih fundamentalnih istraživanja u Institutu.

Današnji interes ove grupe na delikatnim pitanjima brzih reakcija u nestacionarnim sredinama prepliće se sa efikasnom saradnjom po svim pitanjima proizvodnog ili aplikativnog tipa. Ta širina i nezavisnost u radu, kao i realan dodir sa najaktuelnijim pitanjima radiohemije i fizičke hemije reflektuje, u stvari, onu atmosferu i principe rada, koji su postavljeni i razvijeni, uz prirodno proširenje i produbljivanje sa vremenom, još od prvih istraživanja na hemiji vrućeg atoma koje je započeo profesor P. Savić.

#### A b s t r a c t

#### WORK ON THE HOT ATOM CHEMISTRY AT THE BORIS KIDRIČ INSTITUTE OF NUCLEAR SCIENCES AT VINČA, YUGOSLAVIA

S. Veljković

Boris Kidrič Institute of Nuclear Sciences, Vinča

A survey of work on hot atom chemistry from the establishment of the Institute up to now, where the role of Proph. P. Savić should be specially emphasised, is given. The investigations in this domain during the first period, were directed to solve various problems in production of radioactive isotopes. Today these investigations are closely associated with the work in radiochemistry, physical chemistry of liquid and solid systems and fast reaction kinetics improving the development of these branches.

#### L I T E R A T U R A

1. Savić P., O izotopima, Zbornik Drugog kongresa farmaceuta Jugoslavije, str. 25 (1956).
2. Savić P., B. Božić, Dobijanje radioaktivnog  $^{76}\text{As}$  bez primese inaktivnog arsena, Glasnik Hemijskog društva, Beograd, **15**, 205 (1950).
3. Savić P., Hemijska laboratorija Instituta u Vinči, Glasnik hemijskog društva, Beograd, **18**, 213 (1953)
4. Veljković S., Kinetics of the photolysis of  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_3)_3$ , Bull. Inst. Nucl. Sci. Boris Kidrič, **4**, 65 (1954).
5. Veljković S., Kinetics of the reactions of radiobromine activated by  $^{81}\text{Br}(n, \gamma)^{82}\text{Br}$  process in aryl bromides, Ibid., **7**, 65 (1957).
6. Veljković S., S. Milenković, Concentration of carrier-free radioisotopes by adsorption on alumina, Second U. N. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy, **20**, 46 (1958).

7. Veljković S., S. Milenković, Concentration of carrier-free P-32 by adsorption on alumina, *Bull. Inst. Nucl. Sci. Boris Kidrič*, **10**, 61 (1960).
- 8a. Jovanović-Kovačević O., Separation of carrier-free  $^{32}\text{P}$  from elementary sulphur on a silica gel column *Ibid.*, **10**, 51 (1960).
- 8b. Jovanović-Kovačević O., S. Milenković, Č. Teofilovski, Concentration of  $^{32}\text{P}$  from irradiated  $\text{MgSO}_4$  by adsorption on metal magnesium, *Ibid.*, **13**, 286 (1962).
9. Veljković S., S. Milenković, Separation of P-32 from S-35 and from other anions on  $\text{MgO}$ , *Ibid.*, **10**, 71 (1960).
10. Veljković S., J. Stevović, Stabilization of the colloidal Au-198, *Ibid.*, **10**, 75 (1960).
11. Milenković S. Č. Teofilovski, Z. Dizdar, Lj. Birčanin, A new procedure for production, of carrier-free  $^{35}\text{S}$ , *Ibid.*, **12**, 89 (1961).
12. Drašković R., Z. Maksimović, S. Kozomara, Production of  $^{51}\text{Cr}$  of high specific activity, *Ibid.*, **14**, 143 (1963).
13. Kozomara S. S. Milenković, Z. Dizdar, Production of high specific activity chromium-51 by neutron irradiation of potassium chromate, *Ibid.*, **16**, 245 (1965).
14. Teofilovski Č., Procédé d'obtention de l'iode 131, *Chimie et Industrie*, **92**, 377 (1964).
15. Jovanović-Kovačević O., P. Janičijević, Some new developments in the production of carrier-free  $^{32}\text{P}$ , *Atompraxis*, **10**, 265 (1964).
16. Veljković S., J. Stevović, O. Mičić, Activated exchange in inorganic crystals, *Chemical Effects of Nuclear Transformations*, Vienna, 465 (1961).
17. Veljković S., G. Harbottle, Recoil-atom reactions at low temperature, *Nature*, **191**, 1287 (1961).
18. Veljković S., G. Harbottle, Low temperature investigations of the Szilard-Chalmers reactions in potassium permanganate, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **23**, 159 (1961).
19. Veljković S. G. Harbottle, Low temperature studies of recoil reactions, *Ibid.*, **24**, 1517 (1962).
20. Veljković S., S. Milenković, M. Ratković, Recoil processes of Cr-51 in chromates deposited on  $\text{MgO}$ , *Ibid.*, **27**, 266 (1965).
21. Stevović J., Lj. Jaćimović, S. Veljković, The behaviour of radioiodine in  $\text{TeO}_2$ , *Ibid.*, **27**, 29 (1965).
22. Veljković S., S. Milenković, M. Ratković, Recoil processes of Cr-51 in mixed inorganic systems *Chemical Effects of Nuclear Reactions and Radioactive Transformations*, Vol. II, p. 267 (1965).
23. Jaćimović Lj. J. Stevović, S. Veljković, Post-irradiation behaviour of J-131 in  $\text{TeO}_2$ , *Ibid.*, Vol. II, p. 523 (1965).
24. Milenković S., S. Veljković, Recoil processes of chromium-51 in  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  mixed with alkali halides, *Radiochimica Acta*, **8**, 146 (1967).
25. Jaćimović Lj., S. Veljković, N. Ajdačić, Adsorption of phosphates on alumina irradiated by neutrons, *Ibid.*, **11**, (1969).
- 26a. Jovanović-Kovačević O., Electrophoretic separation of  $^{32}\text{P}$  obtained by  $(n, \gamma)$  activation of triphenyl phosphate solution in benzene, *J. Chrom.*, **32**, 368 (1968).
- 26b. Jovanović-Kovačević O., Behaviour of P-32 in crystalline aromatic phosphates, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **4**, 585 (1968).
27. Jovanović-Kovačević O., Chemical effects induced by neutron irradiation of sodium tetrametaphosphate, *Proc. V. Intern. Symp. Chromatography-Electrophoresis, Bruxelles 1968* (in press).
28. Stevović J., R. Muxart, Transformations chimiques associées à la réaction  $(n, \gamma)$  sur l'acide tellurique — Contributions à l'étude de la rétention de Te VI pour les isotopes de courte période  $^{129}\text{Te}$  et  $^{131}\text{Te}$ , *Radiochimica Acta*, **9**, 76 (1967).
29. Abedinzadeh Z., S. Grillet, J. Stevović, K. Tanaka, M. Milman, Effects of phase homogeneity on the chemical consequences of  $(n, \gamma)$  reactions in binary organic systems containing bromine, *Ibid.*, **10**, 38 (1968).
30. Schara M., M. Šentjurc, S. Milenković, S. Veljković, ESR measurements of irradiated anion doped potassium chromate, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, (1969) (in press).