コバルトアンミン錯塩における (n, γ) 反応の化学効果

安部静子, 佐野博敏*, **, 富永 健*, 斎藤信房*

理化学研究所, * 東京大学理学部化学教室

1972年6月16日受理

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_2)_3$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2](\text{NO}_2)_2$ および *cis*-, *trans*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ を熱中性子照射した場合, $^{59}\text{Co}(n, \gamma)^{60}\text{Co}$ 反応により生ずる ^{60}Co が, どのような化学形の分布をするかを, 照射条件および照射後の条件を変えて調べた。ドライアイス温度で照射し, 照射中および照射後のアニーリングをできるだけおさえた場合には, いずれの試料についても80~90%の ^{60}Co が $\text{Co}(\text{II})$ のフラクシオンに見いだされた。照射中あるいは照射後のアニーリングが進行するにしたがい, $\text{Co}(\text{II})$ フラクシオンの ^{60}Co は減少し, リテンション値はもちろんであるが, 他の種々のコバルト(III)アンミン錯体の生成あるいは増加が観測された。

1. はじめに

コバルトアンミン錯塩は, 中性子照射すると, 反跳効果により ^{60}Co で標識された種々の錯体が生成するため^{1)~4)}, 反跳原子の反応を調べるうえで興味ある研究対象である。なかでも, 幾何異性体あるいは光学異性体が反跳効果により生成する問題は, 反跳原子の挙動に関して有益な情報を提供してくれるものと考えられる。Zuber ら^{5), 6)}は $d\text{-}[\text{Co}(\text{en})_3](\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を中性子照射した場合, ^{60}Co の4.6%が d -異性体に, 0.6%が l -異性体に見いだされることを報告している。Rauscher ら^{6), 7)}は *cis*- および *trans*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3$ において ^{60}Co の化学形の分布はターゲットと同じ異性体に3~7%, 他方の異性体に0.1~0.2%分布することを見いだした。Saito ら⁸⁾は *cis*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ および *trans*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ について, (n, γ) 反応の化学効果の研究を行ない, シス塩を照射した場合, ^{60}Co の20.5%がシス形に, 11.9%がトランス形に, またトランス塩を照射した場合には, 23.3%がトランス形に, 6.7%がシス形になることを見いだした。

本研究では, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_2)_3$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2](\text{NO}_2)_2$, *trans*- および *cis*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ について (n, γ) 反応により生成する ^{60}Co の化学形分布, とくにトランス-, シス-ジアシドテトラアンミンコバルト錯体が, 照射条件および照射後の条件によりどのように変化するかを調べた。

2. 実験方法

2.1 試料

試料は文献の方法^{8), 9)}にしたがって合成し, 蒸留水

から再結晶し, コバルト, 窒素, 水素の含有量を化学分析により定量した。またこれら錯塩の水溶液の可視吸収スペクトルをとりその吸収帯の位置と吸光度を文献値^{10)~12)}と比較し, 錯イオンの同定を行なった。

2.2 中性子照射

試料は, 日本原子力研究所の JRR-1 (中性子束: $3 \sim 5 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$) あるいは JRR-2 (中性子束: $3 \sim 8 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$) の気送管で炉内温度で60分, 5分, あるいはドライアイス温度で5分間, 熱中性子を照射した。また一部の試料については, 立教大学の TRIGA II 型原子炉 (中性子束: $5 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$) の回転試料棚でドライアイス温度で10分間, 熱中性子を照射した。試料は照射後, ただちにドライアイス中に入れ, 化学分離操作を行なうまで保存した。

2.3 化学分離

中性子照射した錯塩は, 担体を含む0°Cの蒸留水に溶解した。担体としては, 照射試料が $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_2)_3$ および $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2](\text{NO}_2)_2$ の場合は, *cis*- および *trans*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ を, また *cis*-, *trans*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ をターゲットとした場合には, それぞれ *trans*-, *cis*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ を用いた。陽イオン交換樹脂ダイヤイオン SK #1 をつめたカラム (8mm ϕ $\times$ 200mm) および陰イオン交換樹脂ダウエックス 1-X8 をつめたカラム (10mm ϕ $\times$ 20mm) を直列に連結し, 試料を溶解した溶液を通過させた。0.01M塩化ナトリウム水溶液で中性の錯体を

** 現住所 東京都世田谷区深沢 東京都立大学理学部化学教室

洗いだしたのち、陽イオン交換樹脂のカラムと陰イオン交換樹脂のカラムを切りはなし、陽イオン交換樹脂のカラムには 0.5M マロン酸ナトリウム溶液を通し、コバルトイオン、トランス-, シス-ジニトロテトラアンミンコバルト錯イオンを順次溶離した。溶離は室温あるいは水冷したカラム中で行なった。

2・4 放射能測定

溶出液および樹脂中の ^{60}Co の γ 線を一定のジオメトリで、NaI シンチレーションカウンタで測定した。

2・5 濃縮係数

JRR-1 で 60 分間熱中性子照射した試料を担体を加えずに分離し、各フラクションのコバルト錯塩を分解し、ニトロソR塩で発色させて比色定量した。

3. 結果と考察

照射した $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_2)_3$ の溶離曲線の一例を Fig. 1 に示す。

Fig. 1 Elution of ^{60}Co in the 1 hr-irradiated $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_2)_3$.

得られた結果を Table 1~4 に示す。表中の Neutral とは、照射試料の水溶液を陽イオン交換樹脂および陰イオン交換樹脂に通したとき、いずれにも吸着されない化学種で、たとえば $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ が考えられる。Anionic とは、陰イオン交換樹脂に吸着した化学種で、たとえば $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]^{2-}$ が考えられる。Trans, Cis は、それぞれトランス-, シス-ジアリドテトラアンミンコバルト錯体を表わす。0.5M のマロン酸ナトリウムで溶離したのち、陽イオン交換

樹脂に吸着しているものを Resin と表わした。これは主としてペンタアンミンコバルト錯体およびヘキサアンミンコバルト錯体である。照射試料の溶解および溶離を 0°C あるいは室温で行なったが、 ^{60}Co の化学形の分布はこれらの温度では差が認められなかった。 ^{60}Co の化学形の分布は、照射条件および照射後の試料の保存の仕方によりかなりの変化を示すことが Table 1~3 より明らかである。

3・1 コバルトイオンについて

アニーリングの進行状態を論ずるのに、通常リテンション値を問題にするが、本研究のコバルト錯体では ^{60}Co が種々の化学種に分布しており、なかでも、Co(II) フラクションの ^{60}Co が実験条件により大きな変化を示すので、Co(II)-フラクションの ^{60}Co の値に着目してアニーリングの進行状態を議論する。

中性子照射した $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_2)_3$ において、Co(II)-フラクションに見いだされる ^{60}Co の割合は、JRR-1 でドライアイス温度で 5 分間照射した場合に 79% であるが、TRIGA 原子炉でドライアイス温度で 10 分間照射した場合には 74% である。いずれの場合もリテンション値は同じであるが、10 分間照射の場合のほうが Co(II) の値が減少し、Neutral, cis-フラクションが増加している。これよりドライアイス温度においても、わずかではあるが、アニーリングが進行していると考えられる。

JRR-1 を用いて、ドライアイス温度と炉内温度で 5 分間熱中性子照射した場合、Co(II)-フラクションの ^{60}Co は、それぞれ 79, 65% となり、照射温度が高ければ Co(II) の値が減少する。

TRIGA で 10 分間ドライアイス温度で照射した試料を室温 (25~30°C) で 2 週間放置したのち分析した結果を、照射後ドライアイス中に 1 日放置した結果と比較すると、前者では後者より Co(II) が 50% 減少し、Resin-フラクションが 30%、他のフラクションが 20% 増加している。

JRR-1 で 1 時間炉内温度で照射したのち、ドライアイス温度で 1 日あるいは 18 日間放置した試料を分析した結果、照射後ドライアイス温度に保存した場合にもわずかではあるが、アニーリングが進行し、Co(II)-フラクションが減少するとともに、Resin-フラクションはもちろんであるが、その他のフラクションの増加がみられる。

つぎに JRR-1 と JRR-2 で 1 時間、炉内温度で照射した場合について比較してみると、中性子束の大き

Table 1. Distribution of ^{60}Co in the irradiated $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_2)_3$

Reactor	JRR-1	JRR-1	JRR-1	JRR-1	JRR-2	JRR-1	JRR-1	TRIGA	TRIGA
Irrad. time (min)	5	5	60	60	60	60	60	10	10
Irrad. temp.	dry ice	reactor temp.	reactor temp.	reactor temp.	reactor temp.	reactor temp.	reactor temp.	dry ice	dry ice
Storage time	30min	30min	2 d	18 d	3 d	1 h	3 h	1 d	14 d
Storage temp.	dry ice	dry ice	dry ice	dry ice	dry ice	78°C	78°C	dry ice	room temp.
Neutral	2.9±1.1	0.3±0.1	3.8±0.2	4.5±0.0	4.0±0.3	2.0±0.5	1.8±0.3	5.3±0.6	19.7±2.0
Anionic	1.6±0.6	6.6±3.8	2.0±0.3	2.7±0.3	3.5±0.1	0.6±0.1	1.8±0.4	0.7±0.1	0.2±0.1
Co(II)	78.7±1.8	65.2±1.8	48.2±0.9	43.2±0.2	27.4±1.0	25.3±0.1	17.8±2.1	74.2±0.7	24.6±0.2
<i>Trans</i>	1.1±0.8	0.8±0.2	1.3±0.3	1.8±0.1	8.3±0.8	5.6±0.1	3.9±1.1	1.4±0.3	2.6±0.3
<i>Cis</i>	1.7±1.1	3.1±2.0	3.7±0.5	4.2±0.1	5.0±0.0	4.1±0.5	2.2±1.1	4.7±0.9	7.9±0.8
Resin	14.0±1.9	24.1±0.1	41.2±1.4	43.6±0.2	51.8±1.8	62.5±0.1	72.5±2.6	13.7±0.5	45.0±2.3
Co(II)+Resin	92.7	89.3	89.4	86.8	79.2	87.8	90.3	87.9	69.6

Table 2. Distribution of ^{60}Co in the irradiated $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2](\text{NO}_2)_2$

Reactor	JRR-1	JRR-1	JRR-1	JRR-1
Irrad. time (min)	5	5	60	60
Irrad. temp.	dry ice	reactor temp.	reactor temp.	reactor temp.
Storage time	30min	30min	6 d	1 h
Storage temp.	dry ice	dry ice	dry ice	78°C
Neutral	2.1±0.9	1.2±0.3	1.7±0.2	9.5±0.3
Anionic	3.9±0.8	2.3±0.2	1.2±0.5	5.0±0.1
Co(II)	80.5±1.6	73.8±0.1	57.8±0.3	26.7±1.9
<i>Trans</i>	1.2±0.6	1.5±0.2	2.6±0.7	24.4±0.1
<i>Cis</i>	1.4±0.8	4.4±1.1	3.6±0.6	11.6±0.7
Resin	10.9±1.3	16.8±0.6	33.2±1.0	22.7±2.0
Co(II)+Resin	91.4	90.6	91.0	49.4

Table 3. Distribution of ^{60}Co in the irradiated *trans*- and *cis*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$

Samples	<i>trans</i> - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$			<i>cis</i> - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$	
Reactor	JRR-1	JRR-1	JRR-1	JRR-1	JRR-1
Irrad. time (min)	5	60	60	60	60
Irrad. temp.	dry ice	reactor temp.	reactor temp.	reactor temp.	reactor temp.
Storage time	30min	3 d	1 h	3 d	1 h
Storage temp.	dry ice	dry ice	78°C	dry ice	78°C
Neutral	1.6±0.2	2.7±0.3	0.5±0.1	3.7±1.2	2.4±1.4
Anionic	0.4±0.1	0.5±0.1	0.6±0.1	2.0±0.2	0.2±0.1
Co(II)	88.0±0.5	54.8±0.8	51.8±5.4	62.0±0.9	51.6±1.9
<i>Trans</i>	7.8±0.9	40.0±1.2	45.0±4.1	0.9±0.3	1.5±0.1
<i>Cis</i>	0.0±0.1	0.7±0.2	0.7±0.2	28.0±0.1	40.7±1.2
Resin	2.2±0.3	1.4±0.2	1.5±1.2	5.0±0.2	3.4±1.4
Co(II)+Retention	95.8	94.8	96.8	90.0	92.3

Table 4 Enrichment factors obtained in the samples irradiated for 1 hour

	Neutral	Anionic	Co(II)	Trans	Cis
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_2)_3$	2×10^2	3×10	5×10^2	2×10	6×10
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2](\text{NO}_2)_2$	4×10	1×10	8×10^2	8×10	2×10^2
<i>trans</i> - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$	2×10	5×10	3×10	—	—
<i>cis</i> - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$	4×10	2×10	2×10^2	6×10	—

い JRR-2 の場合のほうが、かなりアニーリングが進んでいることがわかる。これは、JRR-2 では放射線の影響が大きく、また炉内温度が高いためと考えられる。

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2](\text{NO}_2)_2$ を JRR-1 で 5 分間ドライアイス温度で照射した場合、Co(II)-フラクションの ^{60}Co は 80% であるが、炉内温度で 5 分間照射した場合には、74% に減少し、Resin-フラクションの増加がみられる。

trans- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ を JRR-1 で 5 分間ドライアイス温度で照射した場合、Co(II)-フラクションの ^{60}Co は 88% であるが、炉内温度で 1 時間照射した場合には、Co(II)-フラクションの ^{60}Co は 55% に減少し、さらに 1 時間照射した試料を 78°C で 1 時間加熱した場合には、52% となる。

cis- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ については、ドライアイス温度での照射は試みなかったが、JRR-1 で炉内温度で 1 時間照射した場合には Co(II)-フラクションの ^{60}Co は 62% である。

Table 1 の下欄に、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_2)_3$ において得られた Co(II) と Resin-フラクションの ^{60}Co の値の和を示す。アニーリングによる Co(II)-フラクションの ^{60}Co の減少分が、Resin-フラクションの ^{60}Co の増加にのみ寄与するとすれば、Co(II) と Resin-フラクションの和は、実験条件によらず一定になるはずである。ところが Table 1 から明らかなように、低温照射した試料では、Co(II) と Resin-フラクションの ^{60}Co の和が大きく、JRR-2 で照射した試料や、照射後長く放置した試料では、この値は減少している。これは Co(II)-フラクションの ^{60}Co の一部はアニーリングにより Resin-フラクションに変化するが、一部は Resin-フラクション以外の化学形に変化することを示している。さらに照射試料を 78°C で 1 時間あるいは 3 時間加熱すると、ふたたび Co(II) と Resin-フラクションの和が、それぞれ 88, 90% と増加する。これは加熱により、Co(II) はもちろんであるが、これ以外の化学種も Resin-フラクションの化学種に変化したこ

とを示す。これより、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_2)_3$ における (n, γ) 反応により、少なくとも 80% の ^{60}Co は、上記の分析により 2 価のコバルトイオンとして検出される状態になっているが、照射中のアニーリングおよび照射後室温程度の低い温度でおきるアニーリングにより、Co(II)-フラクションの ^{60}Co の一部は、Neutral, Anionic, *Cis*, *Trans* の化学種になるが、さらに高い温度でアニールするとこれらの化学種は、Resin-フラクションの化学種になると考えられる。

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2](\text{NO}_2)_2$ においても $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_2)_3$ と同様アニーリングが進むと Co(II) が減少し、他のフラクションが増加している。*trans*-, *cis*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ においてはアニーリングにより Co(II) が減少しただけリテンション値の増加となり、他のフラクションはほとんど変化しない。

3・2 シス-, トランス-ジアシドテトラアンミンコバルト錯体の生成

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_2)_3$ をドライアイス温度で 5 分間照射した場合には、*trans*-, *cis*-フラクションへの ^{60}Co の分布はきわめて少ないが、炉内温度で 1 時間照射するといずれのフラクションも増加する。JRR-1 および TRIGA で照射し、ドライアイス温度あるいは室温で放置した試料では一般に *cis* 体のほうが *trans* 体より多いが、78°C で 1 時間加熱した試料および JRR-2 で照射した試料では、*trans* 体のほうが多くなっている。Dimotakis ら¹³⁾は、*cis*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3$ および *cis*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}_2](\text{NO})_3$ がこれらの塩のトランス異性体に比べて、放射線に対して不安定であり、分解や異性化を起こしやすいことを報告している。また、*trans*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ において (n, γ) 反応の反跳効果により生成するシス異性体は、*cis*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ から反跳効果により生成するトランス異性体より少ないという結果が報告⁹⁾されている。これより $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_2)_3$ の中性子照射により生成したトランス体は、シス体に比べて熱や放射線に対して安定なために 78°C で加熱した場合や、

JRR-2 で照射した場合にシス体より多くなるものと考えられる。

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2](\text{NO}_2)_2$ では, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_2)_3$ と同様, ドライアイス温度で照射した場合には, *trans* および *cis*-フラクシヨンの ^{60}Co の割合はきわめて少ないが, 炉内温度で照射した場合には, いずれのフラクシヨンの ^{60}Co も増加がみられ, しかもシス体のほうがより多い。

trans-, *cis*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ を中性子照射した場合には, ターゲット化合物と異なる異性体のフラクシヨンの ^{60}Co の割合はきわめて少ない。 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_2)_3$ および $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2](\text{NO}_2)_2$ から反跳効果およびアニーリングによりジアシドテトラアンミンコバルト錯体が生成する場合には, それがシス, トランスいずれの幾何異性体になるかは, ターゲット化合物の化学形からは大きな制約を受けないが, *trans*-, *cis*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ をターゲットとした場合には, ケージ効果によりターゲット化合物と異なる幾何異性体はできにくいと考えられる。ところが *trans*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ および *cis*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$ を中性子照射した場合には, ターゲット化合物と異なる異性体がかかなり生成することが報告されている³⁾。異性体の生成に関して, ターゲット化合物が塩化物, 硝酸塩である場合について差がみられたことより, ターゲット化合物と異なる異性体の生成に, 外圏イオンが関与しているものと考えられる。硝酸塩の (n, γ) 反応の結果, コバルトに配位しているニトロ基の異性化により他の異性体が生成すると考えるなら, 塩化物においても硝酸塩と同様に, 他の異性体が生成する可能性が考えられるが, 実際には, 他の異性体の生成は認められない。これより硝酸塩の場合は (n, γ) 反応により, 外圏イオンがコバルトに配位することにより, 親物質と異なる異性体が生成する可能性を考えることができる。塩化物を照射した場合に, 反跳効果により, 塩素イオンがコバルト原子に配位しても, クロロニトロテトラアンミンコバルト錯塩の塩素は水溶液中でアコ化しやすい⁴⁾ために, イオン交換分離中に遊離してしまい, この錯体は $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{NO}_2\text{OH}_2]^{++}$ となり, ペンタアンミンコバルト錯体と同じフラクシオンとして観測されるものと考えられる。そこで, 塩化物の場合は硝酸塩の場合と異なり, ターゲット化合物と異なる異性体のフラクシオンに見いだされる ^{60}Co の値が少ないものと考えられる。

3.3 濃縮係数

各フラクシヨンのコバルトの量を定量し濃縮係数を求めた結果を Table 4 に示す。濃縮係数はフラクシオンにより $10 \sim 10^2$ である。得られた濃縮係数が 1 より大きいことから ^{60}Co で標識された種々の化学種は, 主として反跳効果により生成したものと考えられる。

謝辞 吉原賢二博士のご好意により JRR-1 での低温照射を行なうことができた。ここに深く感謝する。

文 献

- 1) 斎藤信房, 富永 健, 佐野博敏: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 1621 (1960)
- 2) G. Harbottle: Chemical Effects of Nuclear Transformations Sym. (Prague) IAEA, Vol. I, p. 301 (1961)
- 3) 斎藤信房, 佐野博敏, 富永 健, 安部文敏, 藤野威男: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 744 (1962)
- 4) 斎藤信房, 富永 健, 佐野博敏: *J. Nucl. Inorg. Chem.*, **24**, 1539 (1962)
- 5) A.V. Zuber: USAEC Report NYO-6142 BNL
- 6) A.V. Zuber, H.R. Rauscher, J.M. Miller and N. Sutin: Chemical Effects of Nuclear Transformations Symp. (Prague) IAEA, Vol. I, p. 359 (1961)
- 7) H.E. Rauscher, N. Sutin and J.M. Miller: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **12**, 378 (1960); *ibid.*, **17**, 31 (1961)
- 8) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8th Aufl., Kobalt, Teil B, S. 48, 133
- 9) S.M. Jørgensen: *Z. anorg. Chem.*, **17**, 468 (1898)
- 10) F. Basolo: *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4393 (1950)
- 11) J.P. Mathieu: *Bull. Soc. chim. France*, **3**, 463 (1936)
- 12) M. Linhard, H. Siebert and M. Weigel: *Z. anorg. Chem.*, **278**, 287 (1955)
- 13) P.N. Dimotakis and A.G. Maddock: Chemical Effects of Nuclear Transformations Symp. (Prague), IAEA, Vol. I, p. 365 (1961)
- 14) A. Werner: *Ber.*, **40**, 4119, 4128 (1907)

Abstract**Chemical Effects of the (n, γ) Reaction in Cobaltamine Complex Salts**

Shizuko AMBE, Hirotooshi SANO*, Takeshi TOMINAGA* and Nobufusa SAITO*

The Institute of Physical and Chemical Research,
Wako-shi, Saitama, 351*Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University
Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113

Chemical behavior of recoil ^{60}Co in neutron-irradiated cobalt compounds was investigated with a series of cobaltamine salts: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_2)_3$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2](\text{NO}_2)_2$, cis- and trans- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$. The distribution of ^{60}Co among various species in the solutions of the irradiated salts was dependent upon both the irradiation conditions and the storage conditions after the irradiation. Eighty to ninety percent of ^{60}Co was found with the Co(II) fraction when the samples were subjected to chemical separation immediately after the irradiation at dry ice temperature. The percentage distribution of ^{60}Co in the fractions other than Co(II) and target species fractions was negligibly small. The irradiation of the samples at ambient reactor temperatures brought about the decrease in the percentage distribution of ^{60}Co in the Co(II) fractions. The decrease in the activity of ^{60}Co in the Co(II) fraction was accompanied with the increase of ^{60}Co in the fractions of neutral, anionic, cis- and trans-tetrammine-, pentammine- and hexamminecobalt species.

(Received June 16, 1972)