

Tesis de Posgrado

Estado químico del arsénico formado por transformaciones nucleares en compuestos inorgánicos de germanio, selenio, bromo y arsénico

Baró, Gregorio Bonifacio

1961

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Baró, Gregorio Bonifacio. (1961). Estado químico del arsénico formado por transformaciones nucleares en compuestos inorgánicos de germanio, selenio, bromo y arsénico. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1096_Baró.pdf

Cita tipo Chicago:

Baró, Gregorio Bonifacio. "Estado químico del arsénico formado por transformaciones nucleares en compuestos inorgánicos de germanio, selenio, bromo y arsénico". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1961.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1096_Baró.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

FCEN-BA

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

ESTADO QUIMICO DEL ARSENICO FORMADO POR TRANSFORMACIONES NUCLEARES
EN COMPUESTOS INORGANICOS DE GERMANIO, SELENIO, BROMO Y ARSENICO

Por

G.B. Baró



TESIS!

Tesis presentada para optar al

Título de Doctor en Química

Año 1961

A SEELMANN-EGGEBERT

A MARIA DIALMA

F.O.M.A.

Este trabajo de tesis es parte del programa de investigaciones de la Fundación Holandesa para la Investigación Fundamental de la Materia (F.O.M.) con asistencia financiera de la Organización para la Investigación Científica Pura de Holanda (Z.W.O.).

El mismo ha sido realizado, en su mayor parte, en el Instituto de Investigaciones Nucleares de Amsterdam (Instituut voor Kernfysisch Onderzoek) bajo la dirección del Profesor Doctor A.H.W. ATEN Junior. Algunas de las experiencias preliminares se han llevado a cabo en el reactor RAI de Buenos Aires.

El autor de este trabajo (G.B.B.) ha tenido oportunidad de llevarlo a cabo gracias a una beca del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas y a la generosidad de la Comisión Nacional de la Energía Atómica por permitirle ausentarse de la misma durante cierto tiempo.

CONTE
CONTENIDO

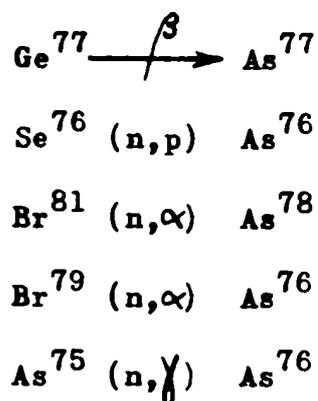
SUMMARY		1
CAPITULO	I. INTRODUCCION.	3
CAPITULO	II. MODELOS O TEORIAS PROPUESTOS.	8
	II.1. Teoría de las colisiones elásticas-inelásticas.	8
	II.2. Teoría de Willard o de las Fragmentaciones Fortuitas.	10
	II.2'. Efecto de los interceptores.	11
	II.3. Teoría de la "Zona Caliente".	12
CAPITULO	III. CONSIDERACIONES ENERGETICAS.	14
	III.1. Procesos (n, γ)	14
	III.2. Transiciones isoméricas.	16
	III.3. Emisión de partículas pesadas.	17
	III.4. Desintegración alfa.	18
	III.5. Desintegración beta.	18
CAPITULO	IV. SISTEMAS.	20
	IV.1. Sistemas orgánicos.	20
	IV.2. Sistemas inorgánicos.	21
	Manganeso	22
	Cloro	24
	Bromo	24
	Iodo	27
	Cromo	28
	Nitrógeno	33
	Azufre	34
	Arsénico	34
CAPITULO	V. PARTE EXPERIMENTAL.	37
	V.1. Introducción.	37
	V.2. Materiales.	40
	V.3. Irradiaciones en el sincrociclotrón.	41
	V.4. Irradiaciones en el reactor RAI de Buenos Aires y en otras fuentes de neutrones.	43
	V.5. Experiencias de recocido (thermal annealing).	43
	V.6. Separaciones Químicas.	44
	V.7. Mediciones.	51
	V.8. Intercambio entre AsV y AsIII.	52
	V.9. Pureza radioquímica.	53

CAPITULO VI. RESULTADOS EXPERIMENTALES.	56
VI.1. Resultados obtenidos por irradiaciones de los compuestos de germanio.	56
VI.2. Resultados obtenidos con los compuestos de selenio.	60
VI.3. Estado químico del arsénico formado por la reacción (n, α) en compuestos de bromo.	60
VI.4. Distribución de As ⁷⁶ en los óxidos de arsénico.	63
VI.5. Resultados obtenidos con las experiencias de recocido (thermal annealing).	63
CAPITULO VII. DISCUSION GENERAL.	65
AGRADECIMIENTOS.	70
BIBLIOGRAFIA.	71

SUMMARY

The distribution of radioactive arsenic among trivalent and pentavalent states of arsenic produced by nuclear transformations has been investigated in simple inorganic compounds of germanium, selenium, bromine and arsenic. In some cases we have studied the change of this distribution by annealing processes.

The nuclear transformations we have studied are the following:



The compounds were irradiated with neutrons in the RAI reactor in Buenos Aires and later with neutrons obtained by bombarding beryllium with 26 MeV deuterons in the Philips synchrocyclotron of Amsterdam.

The chemical separations used consisted of the dissolution of the irradiated compound in a solution containing AsIII and AsV carriers. The arsenate fractions were separated from the arsenite fractions by precipitation as magnesium ammonium arsenate. The arsenite was then oxidized to arsenate which in turn was precipitated as magnesium ammonium arsenate. All fractions were converted to magnesium piro-arsenate.

The radioactive samples were counted with an end-window G.M. counter under conditions of standard geometry.

Annealing was carried out in constant-temperature baths during specified periods of time.

It is evident from our experimental results that chemical conditions in the aqueous medium, and specially the pH, have little or no influence on the distribution of the arsenic activity among the two oxidation states. This suggests that the final form in which the radioactive arsenic will be found

is already determined inside the target lattice.

It is even more striking that the distribution observed in GeO_2 is very nearly equal to that in SeO_2 . This suggests that the structure of the oxide is the determining factor for the distribution of the arsenic activity among arsenite and arsenate fractions. It is very curious that the AsV_3 total As of radioactive arsenic in the oxides of germanium and selenium and in the oxides of arsenic may be represented as a linear function of the oxygen: parent element ratio for the irradiated compound. This is true for some other compounds as Na_2SeO_4 and Na_2GeO_3 . In the other compounds that we have investigated the linear relationship does not hold very well. In part this may be the reflection of the differences in the lattice arrangement, but reducing and oxidizing tendencies of the irradiated compounds may also possibly play a rôle. The differences found between Na_2SeO_3 and H_2SeO_3 can be ascribed to bound hydrogen present inside the latter compound.

The results in the bromine compounds indicate that the distribution of radioactive arsenic among the arsenite and arsenate fractions depends on the amount of oxygen contained in the irradiated compounds. Even in the bromides the percentage of radioarsenic is fairly directly correlated with the oxygen present as water in the crystal.

Annealing turned out to be quite slow, even at temperatures appreciably higher than those required to increase the retention in most neutron irradiated solid salts.

The first part of this thesis presents a survey of the field of Szilard-Chalmers and similar phenomena with emphasis on inorganic systems. It will not cite all the literature published until now, but will try to review some of the most significant recent work.

Capítulo I

INTRODUCCION

Las transformaciones nucleares conducen a importantes efectos químicos sobre los nuevos átomos formados. Los primeros en observar un efecto de esta clase fueron Szilard y Chalmers (1934) en la reacción (n, γ) sobre yoduro de etilo. El nuevo átomo de yodo radioactivo, formado por este proceso, se encuentra en gran parte en forma inorgánica lo que permite su separación química de los otros átomos estables de yodo que están combinados orgánicamente.

En los procesos por los cuales el átomo que se encuentra combinado en una molécula sufre una transformación nuclear y se convierte en otro átomo isotópico con el original, como ocurre con las reacciones (n, γ) , el efecto químico debido a este proceso, permite en muchos casos un considerable enriquecimiento del isotopo radioactivo. Este método se utiliza ampliamente para obtener fuentes de alta actividad específica en algunos reactores nucleares.

Otro efecto similar al observado por Szilard y Chalmers es el que permite la separación química de ciertos isómeros, como en el caso del Br^{80} de 18 minutos que puede ser separado de su isómero de 4,4 horas. (2539) (1V39).

Desde que ambos efectos fueron descubiertos se han hecho numerosos trabajos, algunos para obtener fuentes de alta actividad específica o para separar algún isómero en particular, otros con el fin de interpretar el comportamiento de los átomos formados por las transformaciones nucleares. Sin embargo, hasta ahora, los procesos fundamentales por los cuales dichos átomos alcanzan una forma química estable, no son aun perfectamente comprendidos.

El estudio de estos átomos, se conoce como Efecto Szilard-Chalmers y sus procesos relacionados, o Efectos químicos de las Transformaciones Nucleares.

En los dos casos mencionados los procesos nucleares son la reacción (n, γ) y la T.I. El nuevo átomo que se ha

formado es isotópico con el átomo original. Otros procesos que conducen a la formación de una especie atómica isotópica con la original son las reacciones $(n, 2n)$, (γ, n) y (d, p) .

Dado que en el estudio del Efecto Szilard-Chalmers y sus procesos relacionados interesa saber los diferentes estados de oxidación o las valencias que tendrá el nuevo átomo, los trabajos en este campo han utilizado también otros procesos nucleares que conducen a átomos no-isotópicos con el original. Entre estos procesos podemos citar las reacciones (n, α) , (n, p) , (γ, p) , (γ, α) y la desintegración beta y alfa.

Reacciones nucleares inducidas con partículas cargadas han sido menos utilizadas, debido probablemente a que en este caso, la cantidad de energía disipada por ellas, puede conducir a cambios más o menos importantes en la estructura original del material irradiado. (radiation damage).

No obstante, para el estudio del Efecto Szilard-Chalmers, cualquier transformación nuclear que deje al átomo suficientemente excitado puede ser útil.

Debemos mencionar aquí, que la cantidad de átomos producidos por las transformaciones nucleares es muy pequeña para que pueda ser detectada por métodos químicos comunes. Por esta razón sólo se estudian aquellos átomos que son radioactivos y pueden ser detectados fácilmente.

Vale la pena señalar que en cantidades tan extremadamente pequeñas la química de estos átomos puede diferir considerablemente de la química conocida para los elementos en concentraciones ordinarias. Es aconsejable, entonces, el uso de portadores isotópicos para todas las distintas especies químicas que puede asumir el átomo formado en un proceso nuclear. Cuando el material es un sólido, es esencial que los portadores para todos los estados químicos del radionucleido en estudio estén presentes en la solución con la cual se disolverá el blanco (target), antes que el proceso de disolución tenga lugar. En el caso de que se irradie un líquido los portadores deben estar presentes durante la irradiación.

Otro aspecto importante que el investigador debe tener en cuenta, es que el intercambio entre los distintos estados químicos del átomo formado por el proceso nuclear, debe ser suficientemente lento a fin de permitir las separaciones químicas necesarias.

Los átomos formados por las transformaciones nucleares tienen una reactividad química especial. Esto puede deberse a que dichos átomos adquieren inicialmente una energía cinética muy grande o tienen una carga eléctrica elevada, o a ambas cosas a la vez.

La energía cinética, se adquiere debido al retroceso del núcleo cuando éste emite una partícula o un fotón.

La carga eléctrica puede producirse por la emisión de partículas beta, positrones o partículas alfa por parte del núcleo, puede ser debida también a la conversión interna, a la captura de electrones o a la emisión de electrones por efecto Auger.

En muchos casos la energía de retroceso es muy grande y excede en varias decenas de veces a la necesaria para romper las uniones químicas. La carga eléctrica, adquirida como consecuencia del proceso nuclear, también puede conducir a la ruptura de las uniones químicas o a la disociación de la molécula.

El estado químico final, no es en todos los casos alcanzado inmediatamente después del proceso nuclear y en los sólidos este estado se alcanza relativamente mucho más tarde que en los líquidos y los gases. En el caso de los sólidos, ciertas configuraciones meta-estables pueden quedar atrapadas en la red cristalina y su estado final puede lograrse por medio del calentamiento de la sustancia. Este proceso de calentamiento se denomina "RECOCIDO" o "TEMPLADO" (annealing). Un efecto similar se observa si la sustancia después de irradiada es sometida a una dosis muy grande de radiación.

El estudio de los efectos químicos de las transformaciones nucleares tiene importancia teórica y práctica. Primero existe el interés puramente científico referente a la

interpretación correcta de todos los procesos fundamentales involucrados en la formación de los átomos originados como consecuencia de las transformaciones de los núcleos. Es evidente que estos estudios contribuyen sin duda alguna a un mejor entendimiento de los mecanismos de interacción de todas las clases de radiación con la materia.

Por otra parte, la aplicación del Efecto Szilard-Chalmers y sus procesos relacionados está ampliamente extendida en ciertos campos de la técnica y de la ciencia. Entre sus aplicaciones podemos mencionar la preparación de fuentes de alta actividad específica y la producción de muchos compuestos marcados para uso en medicina, agricultura y biología.

El propósito de esta tesis, es el de investigar el estado químico del arsénico formado por transformaciones nucleares en compuestos inorgánicos de germanio, selenio, bromo y arsénico. De acuerdo al estado actual de los conocimientos en el estudio del Efecto Szilard-Chalmers, se hace difícil arribar a una teoría completa y exacta sobre la materia. No obstante, los datos experimentales que se aportan pueden llegar a ser sumamente útiles para la interpretación de ciertos problemas fundamentales.

Por lo tanto, comparando la distinta constitución química del material original (es decir, el material en el cual se forman los átomos radioactivos), los distintos procesos nucleares que conducen a los átomos radioactivos de arsénico, variando las condiciones de disolución del material irradiado y sometiendo a éste después de la irradiación a procesos de "recocido" o "templado" (annealing process) o realizando alguna clase de experiencias adecuadas, es posible obtener información acerca del comportamiento químico de los átomos de arsénico formados por las transformaciones nucleares. Es evidente que de esta forma se podrán sacar conclusiones acerca de la influencia que tienen sobre el estado químico final: la energía inicial de retroceso del núcleo y el papel que juega la estructura química del medio en el cual los átomos de arsénico radioactivo se han formado.

Este tipo de información es esencial para llegar a un

mejor entendimiento general de todos los fenómenos involucrados en el estudio del Efecto Szilard-Chalmers y sus procesos relacionados.

Capítulo II

MODELOS O TEORIAS PROPUESTAS

II.1. Teoría de las colisiones elásticas-inelásticas.

Libby y más tarde Miller, Gryder y Dodson (1L47) (1M50) han propuesto la teoría llamada de las colisiones elásticas-inelásticas o de las bolas de billar.

Esta teoría predice que la retención orgánica observada, se debe a que los átomos radioactivos de retroceso se recombinan con el radical orgánico formando nuevamente la molécula original. Los átomos formados por el proceso nuclear pierden su energía cinética por sucesivos choques con los otros átomos. Esto supondría que la transferencia de energía ocurre, como si los átomos se comportarían en forma parecida a las moléculas libres en un gas.

Por ejemplo, en un ioduro de alquilo, cuando un átomo de retroceso choca de frente con otro átomo de yodo, habrá casi una transferencia total de energía y el átomo chocado será proyectado lejos de la molécula. En cambio el átomo que ha causado el choque y que ha perdido casi toda su energía cinética permanecerá cerca del radical orgánico y tendrá una alta probabilidad de formar entonces una nueva molécula de ioduro de etilo.

En realidad, el átomo no sufrirá siempre un choque de frente, e irá perdiendo su energía por sucesivos choques. Antes que el átomo alcance un estado de energía "térmico" podrá ser atrapado en una pequeña región llamada "red" o "caja" compuesta por las moléculas cercanas. Si el átomo de retroceso, tiene tan poca energía que no puede escapar de esta caja, se combinará con un radical orgánico.

Esta teoría no predice la formación de otros compuestos orgánicos distintos que la molécula original, que también pueden formarse. Por ejemplo, la formación de dibromo-propano al irradiar bromuro de propilo.

La causa de la formación de tales compuestos ha sido tratada de explicar por Friedman y Libby (1F49) asumiendo que,

cuando la energía del átomo de retroceso es del orden de 10eV (valor que se alcanza después de sucesivos choques) la energía puede ser intercambiada por choques inelásticos con la molécula orgánica. En tales choques, la molécula adquiere energía vibracional y puede resultar, como consecuencia, alguna ligadura química rota. Si esta ligadura es la de un átomo de hidrógeno, el átomo radioactivo tendrá una oportunidad de combinarse con la molécula orgánica sustituyendo al hidrógeno y formando una molécula distinta a la original. A este tipo de proceso se lo suele llamar "epitermal" porque la energía del átomo de retroceso se encuentra cerca de sus valores térmicos.

Libby asume, para los sólidos, que el átomo de retroceso pierde su energía cinética en una pequeña región, lo que hará elevar localmente la temperatura. Este aumento de la temperatura producirá eventualmente, una región fundida en forma de pera, ya que la transferencia de energía será mayor al comienzo del recorrido del átomo. El tamaño de esta región fundida será aproximadamente de algunos cientos de átomos. En una colisión de frente, el átomo radioactivo perderá casi toda su energía cinética y podrá combinarse con un radical orgánico en el centro de la región fundida. Para este tipo de reacción no habrá grandes diferencias entre el estado sólido y el líquido, pero, si en cambio el átomo de retroceso pierde su energía poco a poco, podrá formar algún compuesto orgánico por un proceso epitermal. Tal proceso ocurrirá preferentemente cerca de la pared de la caja, donde la resistencia será mayor debido al medio sólido.

Debido a esto la teoría de Libby predice un rendimiento orgánico total, mayor en el estado sólido que en el líquido. El rendimiento orgánico hallado para los cloruros y bromuros, en el estado líquido y sólido parece confirmar bastante bien esta predicción (1G51) (2G52) (2F52) (1R53). No ocurre así con los ioduros de alquilo en los cuales el rendimiento orgánico es más o menos el mismo en el estado sólido y líquido (2G52) (1Ch52) (2L53) (2M57).

Es interesante el trabajo de Rowland y Libby (1R53)

hecho sobre una selección de bromuros de alquilo en fase líquida y amorfa (no-cristalina, glassy). Para esta fase dichos autores, irradiaron los bromuros de alquilo sumergiéndolos en nitrógeno líquido. El rendimiento orgánico resulta el mismo para el estado amorfo y el líquido. Este hecho es explicado por los autores asumiendo que en el estado amorfo la región fundida será más grande, ya que la cantidad de calor para fundir la misma cantidad de sustancia es menor que en el estado cristalino. Por lo tanto, la retención en el estado amorfo, ocurriría como en el caso de los líquidos. (resulta una región fundida grande).

II.2. Teoría de Willard o de las Fragmentaciones Fortuitas.

La teoría de las colisiones elásticas-inelásticas ha tenido un lugar muy importante en el estudio del Efecto Szilard-Chalmers y sus procesos relacionados pero está lejos de ser una teoría aceptada como completa y correcta. No obstante, ha servido en gran forma para estimular los trabajos experimentales y hacer que muchos investigadores intenten formular teorías nuevas y más perfeccionadas.

Willard (1953) ha propuesto la teoría de las fragmentaciones fortuitas que da cuenta de muchos hechos que la teoría de Libby no explicaba. Willard asume que en un líquido o en un sólido, el átomo de retroceso que choca con una molécula, no podrá continuar su camino aunque tenga todavía suficiente energía para hacerlo, ya que se encuentra rodeado por un conjunto apretado de otras moléculas. Por lo tanto, el átomo energético, disipará su energía por ruptura de las ligaduras químicas de las moléculas vecinas, en una forma más o menos indiscriminada. Cuando este átomo radioactivo ha sido suficientemente moderado y su energía no alcanza para romper más uniones químicas, encontrará una zona de alta concentración de radicales orgánicos y átomos inorgánicos. La probabilidad que tendrá de combinarse con alguno de ellos, dependerá de la naturaleza química del medio y también de la energía de activación química de las reacciones con las moléculas esta-

bles. Si las condiciones en esta pequeña región (donde existe una alta concentración de radicales y átomos) no son favorables, el átomo podrá difundirse térmicamente pasando al sistema donde podrá combinarse o alcanzar alguna forma estable por un proceso térmico.

De acuerdo a esta teoría, la relación entre las distintas especies químicas que formará un átomo producido por un proceso nuclear dependerá de la naturaleza química, densidad y estructura cristalina del medio y también en parte, de la masa del átomo y de su energía de retroceso. No se excluye tampoco la influencia de la energía de activación química, debido a las reacciones que pudiera tener el átomo con las moléculas estables del medio.

II.2'. Efecto de los "interceptores".

Debemos agregar aquí, por el papel que juegan en la teoría de Willard, el efecto de los "interceptores" (scavengers) sobre el destino químico del átomo de retroceso.

Los interceptores son generalmente pequeñas cantidades de ciertas sustancias que se agregan al medio antes de la irradiación y que son capaces de reaccionar con alguna parte de los átomos producidos por el proceso nuclear.

Las primeras investigaciones con interceptores, han sido hechas por Lu y Sugden sobre una serie de haluros de alquilo (6L39). Más tarde Willard y colaboradores (1G52) (2G52) (2L53) (1H53), han realizado una investigación más sistemática estudiando la distribución de los distintos productos obtenidos al irradiar haluros de alquilo en presencia de pequeñas cantidades de interceptores. Por ejemplo, la presencia de una pequeña cantidad de bromo elemental, en bromuro de etilo o iodo elemental, presente en varios ioduros, durante la irradiación neutrónica, reduce el rendimiento orgánico en un 15% o más de su valor obtenido cuando se irradian estos líquidos puros.

Aparentemente, el rendimiento orgánico es reducido hasta cierto valor y luego el agregado de más halógeno elemental antes de la irradiación, tiene relativamente poco efecto.

Willard asume que aquella parte del rendimiento orgánico que es relativamente insensible al agregado de más halógeno elemental, está formada por "procesos de alta energía". Es decir, compuestos formados cuando el átomo de retroceso ha sido moderado hasta cierto valor para permitir que pueda combinarse químicamente, pero antes que haya alcanzado un estado de energía térmico.

La parte sensible ha sido atribuida a procesos de baja energía o térmicos.

II.3. Teoría de la zona "caliente".

Yankwich (1Y56) ha sido uno de los primeros en aplicar el modelo de Seitz-Koehler (6S56) al estudio del Efecto Químico de las Transformaciones Nucleares. En esta teoría se toma en cuenta la masa y la carga nuclear efectiva inicial del átomo de retroceso y de la partícula chocada por el mismo. Más tarde Lindner (5L58) describe un modelo basado en las ideas de Yankwich y aplicando la interpretación teórica de Seitz y Koehler.

Harbottle y Sutin (7H58) (8H59) han propuesto, más detalladamente, una teoría similar, para explicar el comportamiento de los átomos de retroceso, especialmente en sistemas sólidos.

Dicha teoría considera, que el átomo formado en un proceso nuclear disipa su energía cinética desplazando a otros átomos vecinos y calentando una pequeña región del cristal.

Los autores han aplicado al estudio del Efecto Szilard-Chalmers el concepto de "displacement spike" usado en la física del estado sólido, e intentan correlacionar estos dos campos de la investigación. En base al tratamiento de Seitz y Koehler (6S56), para el desplazamiento de átomos durante la irradiación, esta teoría asume que el tamaño de la zona caliente es más o menos, el de una pequeña esfera cuyo radio es 5 veces el radio atómico. El número de desplazamientos, para una energía de retroceso de 300 eV. es aproximadamente de 6, en los cristales iónicos y de 16 para los moleculares.

La zona caliente permanecerá fundida durante unos 10^{-11} segundos. En este tiempo, los autores sugieren que existe una buena probabilidad para que puedan ocurrir algunas reacciones químicas. Debido a que durante el templado (annealing) o calentamiento de la sustancia después de la irradiación, se observan reacciones de recombinación (aumento de la retención por la formación del compuesto original), Harbottle y Sutin proponen que este efecto se debe a que algunas reacciones que se han iniciado en la zona caliente, no han tenido tiempo suficiente para completarse por causa del enfriamiento rápido de esta región.

Esta teoría, en algunos aspectos, es muy similar a la de las "reacciones epitermales" propuesta por Miller y Dodson (3M50) para los sistemas líquidos. El concepto de las reacciones químicas con las moléculas originales, durante el periodo de la zona caliente, es casi el mismo que el propuesto por los citados autores, pero en la teoría propuesta por Harbottle y Sutin, se da más énfasis al tamaño, a la temperatura y al tiempo de duración de esta pequeña región.

Capítulo III

CONSIDERACIONES ENERGETICASIII.1. Procesos (n, γ) .

De acuerdo al tipo de proceso que haya tenido lugar, podemos considerar la energía que posee un núcleo inmediatamente después que ha sufrido una transformación nuclear. Así en la captura de neutrones lentos (n, γ) la energía de retroceso E_r , impartida al núcleo por la emisión de un rayo gamma está dada (1L47):

$$E_r = 536 \frac{E_\gamma^2}{M} \text{ e V} \quad (1)$$

Donde E_γ es la energía del rayo gamma en MeV, y M la masa del átomo en unidades de masa atómica. Como la energía de los rayos gamma que se emiten en estos procesos, es generalmente mayor que 6 MeV, resulta que la energía de retroceso es varias decenas de veces mayor que aquella necesaria para romper cualquier unión química.

Sin embargo, se ha señalado (1W53) (1C52) que podría existir la posibilidad, de que en algunos casos la energía de retroceso fuera muy baja y no alcanzara para romper las uniones químicas.

Como se sabe, el núcleo que ha capturado un neutrón emite en realidad varios rayos gamma, (emisión en cascada) antes de alcanzar sus niveles fundamentales y aunque se supone que no hay correlación angular, puede haber la probabilidad de que la energía de retroceso resulte muy baja debido a la cancelación de momentos.

Por ejemplo, para el caso de dos rayos gamma $E_{\gamma 1}$ y $E_{\gamma 2}$, la energía de retroceso estará distribuida entre los valores

$$\frac{536 (E_{\gamma 1} + E_{\gamma 2})^2}{M} \text{ y } \frac{536 (E_{\gamma 1} - E_{\gamma 2})^2}{M}$$

y si $E_{\gamma 1}$ y $E_{\gamma 2}$ tienen valores parecidos, la energía total re-

sultante puede ser muy baja en algunos casos y muy alta en otros.

El tiempo entre la emisión de un rayo gamma y el consecutivo, no debe ser mayor que aquel requerido para que la unión química resulte rota. (éste se calcula como el tiempo que tarda un átomo en recorrer un diámetro atómico, aprox. 10^{-14} segundos).

También de acuerdo a Suess (3S39) la ruptura de la unión química, no llegaría siempre a producirse, en aquellos casos en que el átomo de retroceso M , está unido a otro átomo cuya masa m es relativamente mucho menor. En este caso, sólo la fracción $m/M+m$ de la energía de retroceso estará disponible para romper la unión química y el resto aparecerá como energía cinética de toda la molécula. (retroceso de la molécula entera).

La energía disponible para ruptura E_i está dada (1B51)

$$E_i = E_{\text{retroceso del átomo } M} - E_{\text{retroceso de la molécula } M+m} \quad (2)$$

$$E_i = 536 E_\gamma^2 \left[\frac{1}{M} - \frac{1}{M+m} \right] = E_r \frac{m}{M+m}$$

No obstante, de acuerdo a varias experiencias realizadas, en sistemas gaseosos, la fracción de moléculas que no han sufrido la ruptura de su unión química con el átomo de retroceso es muy baja (3W52) (4S39) (3L41) (1W53). De todo esto, parece poco probable que la cancelación de momentos, debido a la emisión de rayos gamma en cascada o la razón expuesta por Suess (3S39), tenga mucha influencia en preservar la unión química, cuando alguno de los átomos de la molécula ha sufrido un proceso (n, γ) .

En el trabajo de Williams y Hamil (2W50) (2H52) realizado a una presión de 170 mm., con BrH gaseoso y un poco de α - β -dibromoetileno, se ha encontrado que el 25% del Br^{80} producido por la reacción (n, γ) permanece como bromuro inorgánico. Como se ha establecido (1W53) los átomos de bromo que han sufrido el proceso nuclear y que han sido luego termali-

zados, tendrían que haberse intercambiado con el α - β -dibromoetileno. La fracción del 25% que no lo ha hecho, tendría que deberse a la no-ruptura de la unión química tal como ha sido argumentado por Suess (3S39) o si no a "procesos de alta energía", es decir, a reacciones "calientes" de intercambio del átomo de retroceso con el BrH gaseoso, antes que el primero haya sido completamente termalizado (1W53).

III.2. Transiciones Isoméricas.

En las transiciones isoméricas, los rayos gamma emitidos tienen poca energía y debido a esto la energía de retroceso del núcleo resulta muy baja y no suficiente para romper las uniones químicas.

Sin embargo, en este tipo de transformaciones, se ha encontrado que el nucleído transformado se halla en una forma química diferente que la del átomo original, lo que indica que la ligadura química ha sido rota. Los rendimientos alcanzan algunos valores hasta del 90 al 100% (1Ch52) (3G57).

Se cree que el efecto químico observado en las T.I., es debido a la adquisición de cargas eléctricas positivas por parte del átomo, como consecuencia de la conversión interna y la emisión de electrones Auger que acompañan a este tipo de procesos (4W50) (2R50) (5S57).

Magee y Gurnee (4M52) han señalado que la carga eléctrica adquirida puede conducir a una polarización de la molécula y a su consecuente disociación debida a fuerzas electrostáticas.

La distribución de la carga, antes de la disociación de la molécula, daría lugar a la producción de fuerzas de repulsión columbianas, y el átomo radioactivo puede ser expulsado de la molécula con considerable energía cinética. El hecho que la ligadura química resulte rota se atribuye a la energía cinética proporcionada al átomo por algún mecanismo, diferente al del retroceso, ya que la energía ganada por la emisión del rayo gamma de la T.I. es insignificante. La energía cinética, que permite al átomo romper sus ligaduras químicas, se presume que debe ser adquirida por un proceso de descargas

eléctricas, (2H52) (4M52) (3G57) (1Ch52).

Otra idea de lo que puede suceder en las T.I., es que como consecuencia de que algunos electrones interiores son emitidos, los electrones de valencia, deberían ocupar su lugar y de esta forma, la unión química resulta destruída. En otras palabras, la ruptura de la unión química, se debe a una reorganización de los electrones orbitales (12A60).

La explicación teórica de la ruptura de las uniones químicas debida a la transición isomérica, ha sido comenzada por Magee y Gurnee (4M52) en una forma más o menos cualitativa. El problema es demasiado complejo y no es posible arribar todavía a una solución general.

Se han realizado trabajos (5M56) con el objeto de ver si existe alguna influencia, debida a la conversión interna que pueda acompañar a la emisión gamma después de la captura neutrónica. Las experiencias se han llevado a cabo en algunas sales inorgánicas, en las cuales el átomo que sufrirá el proceso nuclear, se encuentra con los valores más bajos de valencia. La producción de estados de valencia más elevados, ha sido en muy pocos casos comprobada. Los trabajos de Aten y colaboradores (1A58) (2A58), realizados sobre óxidos ambivalentes de Pb_3O_4 y U_3O_8 indican también que no se producen preferentemente estados de valencia elevados en estos dos compuestos.

III.3. Emisión de partículas pesadas.

Muchas reacciones nucleares conducen a la emisión de una o más partículas pesadas, por parte del núcleo compuesto. En general, se trata de la emisión de protones, neutrones o partículas alfa.

Una fórmula aproximada que nos da el promedio de la energía cinética del núcleo de retroceso E_r , es la siguiente (1B51):

$$E_r = \left[E_x + Q \right] \frac{m_y}{M} + E_x \frac{m_x}{M} \quad (3)$$

E_x y m_x son respectivamente, la energía y la masa de la partícula incidente, m_y es la masa de la partícula emitida, M la masa del átomo producido y Q la energía involucrada en la reacción nuclear. Esta fórmula se puede aplicar cuando las masas de las partículas incidente y emitida son pequeñas en comparación con la masa del fragmento de retroceso. Otra expresión más correcta ha sido dada por Libby (1947).

De todas maneras, se puede concluir que en estos casos, la energía de retroceso es grande en exceso como para que siempre resulten rotas las uniones químicas.

III.4. Desintegración alfa.

La energía de retroceso de un núcleo que emite partículas alfa está dada por

$$E_r = \frac{m_\alpha}{M} E_\alpha \quad (4)$$

siendo m_α y M las masas de la partícula alfa y del átomo de retroceso respectivamente y E_α la energía cinética de la partícula alfa. El orden de E_r es de unos 100 KeV, energía muy superior a aquella requerida para romper las uniones químicas.

III.5. Desintegración beta.

La ecuación que nos da la energía de retroceso E_r debido a la emisión beta es la siguiente:

$$E_r = \frac{541 E_\beta}{M} + \frac{536 E_\beta^2}{M} \quad (5)$$

donde es E_β la energía máxima de la partícula beta, expresada en MeV y M la masa del átomo producido por este tipo de desintegración.

Esta ecuación se deduce mediante consideraciones relativísticas entre la masa y la energía, a causa de que la ve-

locidad de las partículas betas, alcanza valores muy elevados.

Sin embargo, la energía de retroceso, en estos casos, no tiene un valor determinado, porque la energía de la partícula beta, puede tener cualquier valor hasta un máximo determinado. Para conocer el valor exacto de la energía de retroceso se debería saber la masa del neutrino y la correlación angular entre éste y la partícula beta. Ecuaciones donde se tiene en cuenta estos dos factores han sido dadas por Haissinsky (3H57).

De todos modos, la energía de retroceso debida a la emisión de partículas betas, es en general, del mismo orden de magnitud, que el de las energías de unión química. Por lo tanto, el efecto Szilard-Chalmers observado en estos procesos (2B50) (4G51) (1K52) (1E53) puede atribuirse en parte a la adquisición de energía por parte del átomo, como consecuencia de un reordenamiento de sus electrones orbitales después que el proceso nuclear ha tenido lugar.

Experiencias donde se hayan comparado la distribución de las distintas especies químicas de los átomos producidos en la desintegración de negatrones y positrones no han sido realizadas aun.

Capítulo IV

SISTEMAS

IV.1. Sistemas orgánicos.

El estado químico del átomo formado en una transformación nuclear dependerá en gran parte, por lo menos, del medio químico en el cual ha sido formado. Desde este punto de vista es conveniente estudiar el Efecto Szilard-Chalmers y sus procesos relacionados en dos grandes grupos:

Sistemas orgánicos y sistemas inorgánicos.

En los sistemas orgánicos, se han realizado gran cantidad de estudios, la mayoría de ellos sobre los haluros de alquilo. Estos compuestos son especialmente útiles debido a que sus propiedades químicas son bien conocidas, además que los halógenos radioactivos formados por los procesos (n, γ) pueden medirse en forma simple y cómoda.

El halógeno que ha sufrido la transformación nuclear, se puede separar del compuesto orgánico en una forma elegante, irradiando el haluro de alquilo y extrayéndolo luego en la fase de alguna solución acuosa adecuada.

La fracción de átomos radioactivos que se puede extraer no es total, si bien la actividad obtenida en la muestra de halógeno extraído por este medio alcanza a ser muchas veces la del compuesto orgánico irradiado.

Se supone que la fracción de átomos radioactivos no extraíbles por medio de la solución acuosa, están combinados orgánicamente, ya sea formando la molécula original, es decir, el compuesto que se ha irradiado o si no, combinados con alguna otra molécula orgánica parecida. A esta fracción de átomos radioactivos que permanece en la fase orgánica se la suele conocer como "retención".

En las reacciones (n, γ) , la energía de retroceso del núcleo es varias decenas de veces más grande, que la energía de unión de las ligaduras químicas. Esto hace pensar que los átomos de retroceso, formados por esta reacción, en las moléculas orgánicas debían poder extraerse completamente en la

fase acuosa. Muchas teorías propuestas, en el estudio del Efecto Szilard-Chalmers, han sido hechas principalmente con el fin de explicar la retención orgánica.

IV.2. Sistemas inorgánicos.

Los estudios del Efecto Szilard-Chalmers en sistemas inorgánicos, se han realizado principalmente con aquellos elementos que forman oxianiones, tales como el manganeso en los permanganatos.

El proceso que más se ha estudiado es la reacción nuclear (n, γ) pero más tarde estas investigaciones se han extendido también a otros procesos, tales como la reacción (n, p) y (n, α) .

En los sistemas inorgánicos, la atención está focalizada en los distintos estados de valencia que puede tener el átomo producido por la transformación nuclear.

Relativamente, los elementos estudiados no son muchos, debido en parte a que en muchos casos, las especies químicas que pueden haberse formado, con el átomo que ha sufrido el proceso nuclear, se intercambian entre si rápidamente, o porque no existen métodos adecuados de separación química. Por estas causas, los trabajos que se han hecho, están concentrados sobre aquellos elementos con los cuales es posible la separación química de las especies que pueden formar un mismo elemento en diferentes estados de valencia. Un ejemplo sencillo de estos casos es el arsénico, donde es posible por métodos químicos simples separar el AsV del AsIII. La distribución de los átomos radioactivos de arsénico formados como consecuencia de una transformación nuclear, entre sus estados de valencia III y V nos puede dar una indicación del comportamiento de estos átomos, teniendo en cuenta también otros muchos factores, como la naturaleza química del blanco (target), medio de disolución, energía de retroceso, etc.

En este capítulo vamos a considerar algunos de los principales trabajos que se han realizado sobre los átomos radioactivos de dichos elementos, ya sean producidos por la reac-

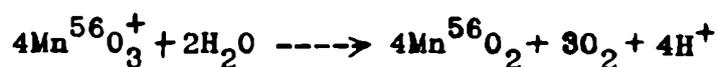
ción (n, γ) o por otros procesos nucleares. El compuesto que se irradia es cualquier sal adecuada, ya sea en su forma cristalina o formando alguna solución acuosa.

MANGANESO:

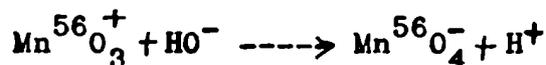
El manganeso radioactivo producido por la reacción (n, γ) en permanganatos, ha sido extensamente estudiado por Libby (4L40) ya sea irradiando soluciones acuosas o los compuestos cristalinos. El autor asume que los iones MnO_4^- sufrirán ruptura en cada evento nuclear y formarán iones de $\text{Mn}^{56}\text{O}_3^+$, $\text{Mn}^{56}\text{O}_2^{++}$, $\text{Mn}^{56}\text{O}^{5+}$ y $\text{Mn}^{56})^{+7}$, siendo el ion $\text{Mn}^{56}\text{O}_3^+$ probablemente el más importante. Esto significa que el átomo central del complejo, es decir, el Mn, conserva su valencia inicial mientras que los iones negativos de oxígeno, son proyectados o desprendidos de la molécula, probablemente durante el pasaje del fragmento de retroceso, a través del medio.

La diferente retención observada en las soluciones de permanganatos irradiados a diferentes pH, son explicadas por las reacciones químicas de estos iones, ya sea oxidando el agua en el caso de soluciones neutras o débilmente ácidas o por hidratación a pH más elevados.

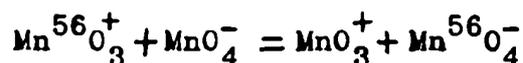
Así resultará una retención baja en soluciones neutras o débilmente ácidas



Retención elevada a pH altos.
(hidratación)



En soluciones fuertemente ácidas, el intercambio entre los iones $\text{Mn}^{56}\text{O}_3^+$ y MnO_4^- parece competir con las otras reacciones de oxidación.



En el caso de las irradiaciones realizadas con permanganato de potasio sólido, el 30% de la actividad ha sido hallada en la fracción de MnO_4^- (retención); otro 30% aproximadamente se encuentra en la fracción reducida (MnO_2) y 40% parece quedar atrapado en la red cristalina, en estados intermedios, probablemente como $\text{Mn}^{56})^{+7}$, que podrán ser reducidos u oxidados de acuerdo al pH del solvente.

La existencia de estos intermedios, o "especies" metaestables del manganeso radioactivo, ha sido también demostrada por experiencias de "annealing" sobre MnO_4K sólido después de haber sido irradiado con neutrones térmicos (3A50) (3R50).

Otras experiencias que indican la presencia de intermedios han sido realizadas por Bolton y McCallum (3B57), quienes han irradiado cristales hidratados y deshidratados de permanganatos de litio y sodio. Después de la irradiación los cristales han sido sometidos a procesos de hidratación y deshidratación y luego se ha determinado la influencia de estos tratamientos sobre la distribución de los átomos de manganeso radioactivo. La hidratación de los cristales irradiados de permanganato de sodio y litio anhidros, disminuye la retención (MnO_4^-), cuando ellos son disueltos en soluciones alcalinas. Esto significaría, de acuerdo a Libby, que las formas de $\text{Mn}^{56}\text{O}_3^+$ ó $\text{Mn}^{56}\text{O}_2^{3+}$ han sido reducidas a MnO_2 por el agua de cristalización, durante el proceso de hidratación.

Trabajos realizados sobre manganatos (6M59), indican resultados similares a aquellos obtenidos con permanganatos.

Es interesante mencionar aquí que el Mn^{54} radioactivo, producido por la reacción $\text{Fe}^{54}(n,p)\text{Mn}^{54}$, se encuentra principalmente como MnO_2 y solo un pequeño porcentaje es separable como Mn^{++} y MnO_4^- (4R54). En estas experiencias se podría esperar la producción de Mn^{++} , debido a la expulsión de un protón por el Fe^{+++} , sin embargo, los resultados obtenidos hacen pensar que probablemente ocurre alguna oxidación o existe algún otro efecto que influye sobre la distribución total.

CLORO:

El comportamiento de los átomos radioactivos de los halógenos, producidos por las transformaciones nucleares, ha sido estudiado por diversos autores. Ya en el año 1935, de Agostini (4A35) informa no haber encontrado retención apreciable en cloratos y percloratos de sodio, ya sea cuando estos compuestos son irradiados en estado sólido o disueltos en agua. Estos resultados también son confirmados por Libby (4L40) para los cloratos y percloratos. La proyección de iones oxígeno parece conducir a una reducción de la molécula.

Otro trabajo posterior (7M51) también ha corroborado una baja retención para los átomos de Cl^{34} producidos por la reacción (γ, n) en clorato de sodio sólido.

BROMO:

Poco después del descubrimiento del Efecto Szilard-Chalmers, Amaldi et.al. (5A35) publicaron que el 90% de los átomos de Br^{80} , producidos por irradiación neutrónica, sobre bromato de sodio, podían ser separados como bromuro de plata. Resultados parecidos han sido publicados por Libby (4L40) al estudiar la retención en bromatos sólidos y en solución. (retención: 4% aprox.).

En 1952 Boyd y colaboradores (4B52) (1C52) han publicado un estudio más detallado sobre los átomos de bromo radioactivos, producidos en bromato de potasio al ser irradiado en la pila de Oak Ridge. Este trabajo está relacionado con el problema de la producción de fuentes de alta actividad específica de Br^{82} , pero revela también algunas propiedades interesantes sobre el comportamiento de estos átomos. Quizás el hecho más importante presentado en estas experiencias, es el aumento de la retención (BrO_3^-) con el calentamiento ó la exposición del compuesto a una fuerte dosis de radiación gamma, después de haber sido bombardeado con neutrones. También en estos trabajos (4B52) (1C52) se señala que dicha retención aumenta con el tiempo de irradiación del compuesto o con el aumento del flujo de neutrones.

El estudio del Efecto Szilard-Chalmers en bromatos, ha

sido reexaminado recientemente por varios investigadores. Jach y Harbottle (1J58) han hallado una retención diferente para los átomos de Br^{80} y Br^{82} , cuando los cristales de bromato rubidio, después de ser irradiados con neutrones, son calentados a 200°C durante algunas horas. Los autores declaran que el estado químico de ambos isótopos, tendría que ser el mismo ya que antes del calentamiento la retención es igual, y que por lo tanto lo que no debe ser la misma, es la región en la cual han ido a parar estos átomos después del proceso nuclear, debido probablemente, a la diferencia de la energía de retroceso que tiene cada uno.

En una publicación reciente Harbottle (4H60) informa no haber encontrado dependencia de la retención con el tiempo de irradiación del compuesto o con el flujo de neutrones, para tiempos de exposición, comprendidos entre un segundo y tres minutos y flujos del orden de $2 \cdot 10^{12}$ a $4 \cdot 10^{14}$ neutrones/ cm^2 . Por lo tanto, dicho autor señala que el aumento de la retención en bromatos, con el tiempo de irradiación, observada por Cobble y Boyd (1C52), no es correcta, ya que en este trabajo se considera que la retención es la misma para ambos isótopos, Br^{82} y Br^{80} , y se grafica en la misma curva la retención de Br^{82} para irradiaciones mayores de 20 minutos. Esto significaría que el aumento de la retención en bromatos, con el tiempo de irradiación, sólo se produciría cuando el compuesto irradiado ha sido sometido a dosis muy grandes de radiación, como ocurriría si se irradia durante un tiempo muy largo.

De Vault y Libby (2V41) han demostrado que el 66-80% de los átomos de Br^{80} de 18 minutos, formados por la transición isomérica, se encuentran en un estado de valencia inferior (BrO^- , Br^- , Br^0 , Br_2) cuando la T.I. tiene lugar en una solución de bromato, marcado con Br^{80} de 4,4 horas. En este trabajo, se han estudiado los productos de descomposición del ion bromato, a fin de aclarar el mecanismo de ruptura de la unión Br-O , durante la neutralización de la carga positiva del Br^{80} (18 min.), por la transferencia de electrones, provenientes de los átomos de oxígeno circundantes.

Los átomos de bromo radioactivos, producidos por la T.I., $\text{Br}^{80\text{m}} \xrightarrow{\text{T.I.}} \text{Br}^{80}$, han sido estudiados también, recientemente por Campbell (2C59) (3C59) y comparados con los átomos de bromo, formados por la reacción nuclear (n, γ) . Campbell asume que en la descomposición del ion BrO_3^- se formaría un fragmento "bromito" inestable en solución acuosa y que puede ser reducido a una valencia inferior por el metanol y eventualmente transformarse de nuevo en BrO_3^- por la acción de agentes oxidantes. Cuando compara la reacción (n, γ) , esta transformación nuclear conduce a una descomposición más completa del ion BrO_3^- y provoca en todos los casos la ruptura de por lo menos una unión Br-O. Según el mismo autor la proporción de bromo radioactivo de 18 minutos, es separable en un 66-80%, en un estado de valencias inferiores. Dicho porcentaje parece disminuir cuando la concentración del ion BrO_3^- aumenta. Un porcentaje importante de estos átomos de Br^{80} , producidos por la T.I. no provocarían la ruptura de las tres uniones covalentes Br-O.

Harbottle (4H60) ha llegado a la conclusión que la retención en bromatos (de 15 a 23%) depende de cual isótopo de bromo se considere y de la separación química que se utilice. La formación de "bromito" o de fragmentos que lo producen, parece tener muchas indicaciones favorables., El "templado" de los cristales de BrO_3K , conducen a la desaparición de esta fracción, que sería producida por el "bromito".

Estudios más extensos de "annealing" han sido hechos por Maddock y Müller (13M60) sobre bromato de calcio. La retención (18%) aumenta cuando los cristales son calentados o sometidos a radiación después de la irradiación, pero dicha retención disminuye cuando la sustancia es tratada con radiaciones ionizantes, antes de ser irradiada.

El estado químico del bromo radioactivo formado por desintegración beta del selenio, producido en la fisión, ha sido estudiado por Burgus et.al. (7B48). Si el selenio se encuentra en solución en estado de $\text{Se}^{83}\text{O}_3^-$ a un pH aprox. de 7, la distribución de bromo radioactivo es del 40% para la fracción bromato y de un 60% para la fracción de los estados reducidos del bromo. Aparentemente, no se

han encontrado grandes diferencias, cuando el selenio se encuentra como selenato en solución o para otros isótopos de bromo.

iodo:

El estudio de los átomos radioactivos de iodo producidos en iodatos irradiados con neutrones, ha sido realizado por Clearly, Hamill y Williams (4052). La retención para los iodatos sólidos es del 67% para I^{128} . La retención aumenta cuando los cristales son calentados o sometidos a fuertes dosis de radiación después que han sido irradiados con neutrones. Para iodato de amonio, los autores han encontrado una retención mucho más baja. Otros resultados similares, con otros nucleidos, indican también que el ion amonio puede actuar como un agente reductor en la formación de los átomos de retroceso. Los resultados de Clearly et.al. (4052) obtenidos en soluciones acuosas de iodatos y periodatos, parecen indicar que la retención en estos casos, depende hasta cierto grado del medio químico. La formación de un intermediario como puede ser IO_2^- , podría contribuir según los casos a la fracción oxidada (IO_3^-) o a la reducida (I^-, I_2).

Aten y colaboradores (6A57) han encontrado resultados muy interesantes al estudiar el estado químico de los átomos de I^{128} producidos por irradiación neutrónica sobre periodato de potasio. Los resultados obtenidos por Aten son los siguientes:

$I^- + I_2$	10%
IO_3^-	86%
IO_4^-	4%

Las experiencias de "annealing" revelan que por debajo de $100^\circ C$ la actividad de la fracción iodo-ioduro desaparece rápidamente y es transferida a la fracción iodato. A más de $100^\circ C$, ocurre otra reacción y la actividad de la fracción iodato es transferida en parte a la fracción periodato. De estos resultados, los autores concluyen que una gran parte

del I^{128} se encuentra, antes del calentamiento de la sustancia, en un estado que no corresponde ni a IO_3^- ni a IO_4^- .

La diferente distribución de I^{128} y de I^{126} en iodatos, ha sido estudiada por Aten (7A59). Aquí se considera la influencia que puede tener en el destino de los átomos de retroceso la energía cinética de los mismos, o si bien, existen ciertos procesos de "desactivación química" después que los núcleos radioactivos han sido formados. En este trabajo se demuestra que los resultados obtenidos sobre el rendimiento de las reacciones $I^{127}(n,\gamma)I^{128}$ y $I^{127}(n,2n)I^{126}$ son distintos. Esto podría explicarse, ya sea por la diferencia en la energía de retroceso o por una diferencia en el proceso por el cual dichos núcleos radioactivos se "desactivan químicamente" después de su formación. Las experiencias realizadas favorecen esta última alternativa.

La distribución de I^{131} , producido por la fisión nuclear del uranio, ha sido estudiado por Walton y Croall (5W55) y por Hall (5H58) irradiando $U_3O_8 \cdot IO_3K$ y uranil iodato respectivamente. 89 y 86% de la actividad de I^{131} ha sido determinada en la fracción iodato. Es interesante comparar estos resultados con aquellos obtenidos por W. Burgus et.al. (6B51) sobre el estado químico del I^{132} formado por desintegración beta del Te^{132} . En este caso, la distribución de iodo radioactivo es algo diferente si el elemento original (Te^{132}) se encuentra en estado de telurato o telurito.

CROMO:

El cromo ha sido otro de los elementos más estudiados en el Efecto Szilard-Chalmers. Una examinación del comportamiento del cromo radioactivo, producido por irradiación neutrónica en cromatos y dicromatos ha sido realizada por Maddock, Harbottle y colaboradores (5G49) (6G53) (6H54) (3F54). Los resultados obtenidos en compuestos cristalinos de cromo indican que la retención es relativamente alta, 50 a 90%, mientras que en cromato y dicromato de amonio es más baja (18-32%). Harbottle (8H58) asume que la baja retención observada en las sales de amonio, en contraste con las correspondientes a los

Atm. aten

metales alcalinos, podría sugerir que el ion amonio actúa como un agente reductor, en la región llamada de la "zona caliente". Los metales alcalinos no podrían actuar en esta forma debido a su alto potencial de ionización.

En base a que los átomos formados en las transformaciones nucleares, pueden reaccionar con los átomos de oxígeno de las moléculas vecinas, los autores han realizado una serie de experiencias irradiando cristales de cromato y dicromato de potasio, mezclados íntimamente con algunas otras sustancias de estructura parecida (soluciones sólidas). Los resultados indican que la retención no es muy diferente si la sal de cromo ha sido mezclada con sulfato de potasio, en el cual el átomo de retroceso puede encontrarse más favorablemente con algún átomo dislocado de oxígeno, que se halle cercano. No ocurre así en el caso de que la sustancia mezclada sea fluorberilato de potasio (BeF_4K_2), la retención baja hasta un valor del 25%.

Harbottle (GH54) informa además, que el pH de la solución en la cual el cromato de potasio irradiado ha sido disuelto, tiene poca influencia sobre la retención, como así mismo la presencia de alcohol, grandes concentraciones de iones CrO_4^{--} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ ó Pb . Tampoco cambia mucho la retención si los cristales están hidratados antes de la irradiación y luego son deshidratados.

El comportamiento de los átomos de cromo producidos en cromatos por la reacción (n, γ) , es descrito análogamente al dado por Libby para el caso de los permanganatos. Es decir, que como consecuencia del proceso nuclear, algunos iones de oxígeno se desprenden o se dislocan de la molécula, conservando el átomo de cromo su valencia original. Las especies que se formarían son las siguientes: CrO_4^{--} , CrO_3 , CrO_2^{++} , CrO^{+4} y Cr^{+6} . Las especies CrO_3 y CrO_2^{++} se hidrolizan fácilmente en contacto con el agua y se transforman en cromato. En cambio, las especies CrO^{+4} y Cr^{+6} contribuirían a la formación de Cr^{+++} oxidando el agua.

Otra hipótesis asumida, es que el cromo radioactivo se forma con varios estados de valencia, como por ejemplo VI, V

y/o IV y/o III. En este caso la retención estará determinada por la tendencia de los estados intermediarios (V y IV) a transformarse en cromo VI ó III. Experiencias realizadas (6H54) teniendo en cuenta el pH y la temperatura de disolución, la presencia de agentes reductores o de portadores de CrVI y CrIII debían de afectar las reacciones con CrV o CrIV, Como esto no sucede, dicha hipótesis no ha sido definitivamente aceptada.

Trabajos realizados irradiando soluciones de cromo trivalente y hexavalente (3F54) han demostrado que la distribución (retención) se encuentra fuertemente influenciada por el pH de la solución y por la presencia de CrVI. Es interesante hacer notar que el rendimiento en soluciones de cromo trivalente o de cromo hexavalente, a $\text{pH} \sim 2$ es casi el mismo, con un 11% de cromo radioactivo en estado hexavalente para ambos casos. En este sistema, las consecuencias químicas del proceso nuclear, parecen no depender del estado inicial del átomo original. Los autores (3F54) asumen la formación de compuestos intermediarios, como CrO_3^- y CrO_2^{++} a fin de explicar la fuerte dependencia del pH con la distribución de cromo radioactivo en soluciones irradiadas de CrIII y CrVI. Esto también ha sido propuesto por Ivanoff y Haissinsky (1I56). La presencia de iones SO_4^- da como resultado una disminución de CrVI radioactivo, debido probablemente a la formación de un sulfato complejo de CrIV, que inhibe el intercambio con los iones CrO_4 y favorecen la reducción de cromo al estado trivalente.

Vale la pena señalar aquí, la gran similitud de los resultados obtenidos en cromatos con aquellos obtenidos para los iodatos. Así se observa que para cromato de litio y iodato de litio la retención es del 66% en ambos casos y para el cromato y iodato de amonio de 17,5 y 22% respectivamente.

El calentamiento o la radiación ionizante, después que la sustancia ha sido irradiada con neutrones, provoca un aumento de la retención (annealing). (6G53) (6H54) (8M56) (9M57). La retención aumenta también con la exposición de la sustancia a la radiación gamma después de bombardearla con neutrones (8M56) (9M57) (10M59) lo que parecería sugerir que el efecto producido por el "annealing" obedece a un proceso

unimolecular.

Maddock y Vargas (10M59) han encontrado que la retención es menor cuando los cristales de cromato de potasio son finamente pulverizados (cristales grandes, 77,3%; cristales pulverizados, 69,9%) antes de la irradiación. Los cristales pulverizados experimentan también una velocidad de annealing más rápida: 6 horas de calentamiento a 212°C produce un aumento del 10,4% para los cristales y del 19,8% para el polvo. La preirradiación de los cristales con electrones de 1,8 MeV parece tener el mismo efecto. Estas experiencias demostrarían que existe una relación entre los defectos producidos en el cristal y el comportamiento de los fragmentos de retroceso.

El estado químico del Cr^{51} formado por la desintegración de positrones del Mn^{51} ha sido estudiado por Burgus y Kennedy (2B50). En CO_3Mn (Mn^{++}), el 70% del Cr^{51} se encuentra al estado trivalente, mientras que 99,6% se encuentra en estado de CrVI en MnO_4Cs .

FOSFORO:

Libby (4L40) ha estudiado también la retención de P^{32} en fosfatos. En experiencias realizadas sobre $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Na_2HPO_4 y $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ en estado sólido y disueltos en soluciones cuyo pH variaba desde 0 a 14, se ha obtenido una retención del 50% aproximadamente. Estos resultados han conducido a Libby a suponer que el proceso nuclear provoca la proyección (o la pérdida) de un átomo neutro de oxígeno de la molécula de fosfato y dejando al átomo radioactivo de fósforo en estado trivalente ($\text{PO}_3^{\overline{\overline{-}}}$). En aquellos casos en que la pérdida fuera de un ion de oxígeno, el radical $\text{PO}_3^{\overline{\overline{-}}}$ podría ser oxidado a fosfato por el agua. El autor asume, en este trabajo, que el átomo de retroceso no conserva su valencia inicial, como ocurre en el caso de los permanganatos, lo cual se explicaría por la probable diferencia en el tipo de unión química. La pequeña influencia observada, debida al medio químico (pH) hace pensar a Libby que el estado químico del fósforo radioactivo, es determinado principalmente por el retroceso gamma inicial y no por las subsecuentes reacciones químicas que éste podría luego tener.

Aten y colaboradores (8A52) han encontrado un 22% de los átomos de fósforo radioactivo en pirofosfato de sodio deshidratado, que ha sido irradiado con neutrones. Los mismos autores han encontrado que una considerable fracción del P^{32} puede ser separada en estado de pirofosfato, en los ortofosfatos irradiados con las mismas partículas.

La fracción de átomos de P^{32} que se encuentra en estado de "no-ortofosfatos" en KH_2PO_4 , irradiado con neutrones, no podría tratarse de fragmentos de fosfitos, ya que debían transformarse en ortofosfatos cuando la sustancia es tratada con soluciones calientes, débilmente ácidas. (5B52).

Algunos otros trabajos (1T49) (4F52) indican también la formación de orto-, hipo-, piro- y metafosfitos de P^{32} , en compuestos oxigenados de fósforo irradiados con neutrones. En cierta discrepancia con estos resultados están las experiencias de Sellar et.al. (7S57) realizadas sobre fosfatos sólidos, deshidratados, irradiados en cápsulas cerradas al vacío. En este trabajo la mayor parte del fósforo radioactivo se encuentra en estado de fosfato. Sin embargo, la alta dosis de radiación gamma recibida y la no especificación de si se han agragado portadores para las distintas especies químicas que el P^{32} puede formar, podrían explicar, probablemente, la diferencia en los resultados hallados por otros autores.

Tricloruro de fósforo, ha sido irradiado con neutrones y los productos formados por el fósforo radioactivo, han sido analizados. El 88% de la actividad del P^{32} se encuentra presente como PCl_3 (6C57) (9S59). (S^{35} ver párrafo de azufre).

Aten (9A42) (10A47) ha sido uno de los primeros en estudiar la distribución de P^{32} producido por reacciones nucleares, en compuestos inorgánicos de azufre y cloro. Se ha encontrado que la distribución del fósforo radioactivo depende de la naturaleza química del compuesto irradiado. Dichos estudios han sido ampliados posteriormente por el mismo autor y por Lindner (5L58). Las conclusiones de estas experiencias demuestran que la distribución no es afectada, por lo menos hasta cierto grado, por el pH del solvente o por la presencia

de agentes reductores. Tampoco se nota influencia si el compuesto sólido es sometido a procesos de hidratación y deshidratación después que la irradiación^{ha} tenido lugar. Esto hace suponer, que el fósforo radioactivo alcanza su estado químico final dentro de la red cristalina. Parece también, que la presencia de hidrógeno, como constituyente de los compuestos irradiados, tiene una específica influencia sobre la distribución del radiofósforo. Esta diferencia, podría proyectarse en el diferente tipo de unión del hidrógeno con la molécula, ya sea presente en el agua de cristalización, en los iones de amonio o como hidrógeno de los ácidos. La formación de fósforo radioactivo en estados de valencia inferiores (fosfitos e hipofosfitos) podría ser explicada por la formación de uniones P-H, que son características de estos iones.

El desgasado de los cristales de ClK, antes de ser irradiado con neutrones rápidos, parece que tiene cierta influencia sobre la distribución de fósforo radioactivo producido por la reacción (n, γ) (5C55).

El calentamiento de la sustancia después de irradiada (annealing), conduce a la transferencia del P^{32} , de la fracción reducida (no-ortofosfatos) a la fracción de fosfatos, en KH_2PO_4 , (5B52).

El "recocido" de ClNa bombardeado con neutrones, parece aumentar el rendimiento de P^{32} en estados de valencia inferior (8S50). Un efecto similar ha sido encontrado para el P^{32} producido por (n, p) en compuestos de azufre (5L58).

NITROGENO:

El estado químico del N^{13} formado por el proceso nuclear $(n, 2n)$ en nitratos y nitritos, ha sido investigado por Smith y Aten (10S55). La actividad del N^{13} formado en nitratos se encuentra principalmente distribuida por partes iguales en la fracción nitrato y nitrito, siendo la "fracción gaseosa" relativamente pobre en N^{13} . En el caso de la irradiación de nitrato de amonio, el rendimiento en la fracción nitrito es

muy bajo mientras que en la "fracción gaseosa" se encuentra un 57% de la actividad. Los autores hacen notar, que en este caso, si se ha formado $N^{13}O_2^-$, éste podría reaccionar con los iones amonio en la siguiente forma:



Cuando se irradian nitritos la actividad se encuentra distribuida, en su mayor parte, entre la fracción Nitrito y "gaseosa".

AZUFRE:

Croato y Maddock (7C49) han informado que casi todo el S^{35} formado en los cloruros de los metales alcalinos, por irradiación neutrónica, se encuentra en estado de sulfato. Koski (2K49) ha encontrado que el estado de oxidación del S^{35} formado por la acción de los neutrones sobre cloruro de potasio, depende del tratamiento de la sustancia antes de la irradiación. Si los cristales son desgasados, el azufre radioactivo se encontrará probablemente como azufre elemental o ion sulfito. Si la sustancia no ha sido desgasada, el S^{35} aparecerá como azufre hexavalente. El autor concluye que el oxígeno atmosférico que está ocluído en el cristal, es el causante de la producción de S^{35} en estado hexavalente.

El 70% del S^{35} formado por (n,p) en Cl_3P ha sido separado en forma elemental, mientras que el resto se encuentra como $PS^{35}Cl_3$ (6C57).

ARSENICO:

El estado químico del arsénico radioactivo formado por captura neutrónica en algunos compuestos oxigenados de arsénico ha sido estudiado por varios autores (4L40) (12S48) (11M51) (6M56) (3K59).

Libby (4L40) ha encontrado que la retención es cercana al 100% ya se trate de compuestos de arsénico tri- o penta-valente. Dicho autor asume, aquí también, que el átomo radioactivo de arsénico conserva su valencia inicial y que como

consecuencia del proceso nuclear, resultarán algunos iones de oxígeno desprendidos o dislocados de la molécula. El arsénico radioactivo que se encuentra en/o como el fragmento de retroceso, no sufrirá cambios de valencia, debido a que las reacciones de hidratación que tienen lugar serán mucho más rápidas que cualquier otra reacción de oxidación o reducción que pudiera ocurrir. Esto está de acuerdo con el carácter más metálico de este elemento.

En los compuestos oxigenados de arsénico trivalente, (tales como As_2O_3 y AsO_2Na), la mayoría de los autores (12S48) (11M51) (5M56) (3K59) ha encontrado que principalmente el arsénico radioactivo se encuentra en estado trivalente. Es muy interesante hacer notar aquí, que en el caso de AsO_2Na , el arsénico radioactivo se encuentra en una proporción pequeña pero apreciablemente mayor que en el caso de As_2O_3 (12S48) (3K59).

Para el caso de AsO_4HNa_2 y As_2O_5 irradiados, la distribución encontrada es del 56% de arsénico radioactivo en estado pentavalente en el primer compuesto y de 47% para el segundo, según los últimos resultados de Kawahara y Harbottle (3K59). El templado (influencia de la temperatura sobre la distribución) de As_2O_3 , As_2O_5 y AsO_4HNa_2 ha sido realizado también por dichos autores.

En la irradiación de soluciones, ya sea de arsenitos o de arsenatos, Müller y Broda (11M51) han hallado que la distribución de arsénico radioactivo entre AsIII y AsV es independiente de la temperatura, del pH y de la concentración. Esto sugeriría que el arsénico radioactivo alcanza su estado químico final durante el retroceso del átomo, producido por la captura neutrónica, y no por subsecuentes reacciones químicas con las moléculas del medio.

El estado químico del arsénico formado por el proceso (γ, ∞) sobre diferentes bromuros inorgánicos ha sido estudiado por Nelson y McCallum (1N58). Este trabajo parece indicar que la distribución de As^{77} entre los estados tri- y penta-

valente, es remarcablemente dependiente del agua de cristalización contenida en la molécula del bromuro irradiado. Mientras que para el BrLi y BrNa la proporción de AsV es del 10%, para el BrLi.H₂O es del 55% y para el BrLi.2H₂O y BrNa.2H₂O alcanza un valor del 92%. Los autores tratan de explicar estos resultados suponiendo que el arsénico (As⁷⁷) debe estar presente en el cristal, por lo menos en más de una especie química intermediaria.

En comparación con otros elementos el arsénico ha sido poco estudiado en el Efecto Szilard-Chalmers, y los resultados que se han publicado serán luego más extensamente discutidos en otro capítulo.

Capítulo V

PARTE EXPERIMENTAL

V.1. Introducción.

La parte experimental que se describe a continuación comprende un estudio del estado químico del arsénico formado por diferentes transformaciones nucleares en varios compuestos de germanio, selenio, bromo y arsénico.

El estado químico del As^{77} , ha sido estudiado en GeO_2 y GeO_3Na_2 , y en soluciones ácidas y alcalinas conteniendo Ge^{77} . El arsénico radioactivo (As^{77}) se forma por desintegración beta del Ge^{77} el cual ha sido obtenido bombardeando los compuestos de germanio con neutrones.

El Ge^{77} tiene dos isómeros: el isómero de 54 segundos que desintegra con el 14% aproximadamente por transición isomérica de 0,159 MeV. al estado fundamental del otro isómero de 11,3 horas. El 86% restante desintegra con la emisión de partículas beta de 2,8 MeV de energía máxima. El Ge^{77} de 11,3 horas emite partículas betas de 2,2 ; 1,37 y 0,71 MeV de energía máxima. Los dos isómeros decaen a varios niveles excitados del As^{77} el cual es un beta-emisor con un período de semidesintegración de 38,7 horas (13S58).

En una serie de experiencias se ha tratado de determinar la distribución de As^{77} como AsV y AsIII en GeO_3Mg , pero no se han obtenido resultados reproducibles y por eso este compuesto se ha desechado. La causa se debe probablemente a que dicha sustancia es ~~difficilmente~~ soluble en las condiciones experimentales utilizadas en este trabajo.

El estado químico del arsénico formado en compuestos de selenio, se ha estudiado utilizando el proceso (n,p). En este caso, se debe tener en cuenta que se forman varios isótopos radioactivos de arsénico. En las condiciones de irradiación que nosotros hemos usado para esta clase de estudios, se forman principalmente As^{76} , As^{77} , As^{78} y As^{80} . El As^{76} es el más adecuado para el estudio del Efecto Szilard-Chalmers por-

que emite radiaciones beta suficientemente energéticas, de manera que el As^{77} cuyo período es algo parecido, no es necesariamente medido al mismo tiempo, si se interpone un absorbedor adecuado. El As^{78} tiene un período de 90 minutos y puede distinguirse entonces del As^{76} de 26,8 horas o dejar que se desintegre completamente. El As^{80} es muy corto y decae por completo durante las operaciones de separación química.

El As^{76} es producido, en parte, en estados de excitación muy elevados, por lo menos cuando se forma por captura neutrónica del As^{75} . Dichos estados excitados son formados alrededor de 4,5 a 7,3 MeV sobre el estado fundamental del As^{76} . Se estima que se forman estados excitados en un 15% aproximadamente de los procesos de captura (8B53).

En muchos de los compuestos de germanio y selenio que hemos irradiado, la valencia del átomo original se encuentra entre los dos estados de oxidación del arsénico. Tal es el caso del GeO_2 y del SeO_2 . Las experiencias realizadas con estos dos óxidos son de cierta importancia ya que es posible hacer una buena comparación de los resultados obtenidos. En primer lugar, estos óxidos tienen una composición química simple y su estructura es parecida. Por otra parte, el arsénico radioactivo se forma por dos procesos nucleares completamente distintos. En el proceso (n,p) la energía de retroceso inicial, impartida al núcleo producto, es generalmente grande, mientras que por otra parte la desintegración beta produce una energía de retroceso del mismo orden de magnitud o menor que el proceso (n, γ).

En los otros casos, es posible hacer comparaciones similares entre el GeO_3Na_2 y el SeO_3Na_2 o entre los mismos compuestos de germanio y selenio. De esta forma es posible ver si la energía de retroceso o la estructura del compuesto químico, en el cual el átomo radioactivo se ha formado, tiene alguna influencia sobre el comportamiento de los átomos originados por la transformación nuclear.

En algunas experiencias se ha intentado encontrar un efecto isotópico entre el As^{76} y el As^{78} . La diferencia

hallada es muy pequeña y sería preferible realizar un número mayor de ensayos a fin de llegar a alguna conclusión definitiva.

Hemos estudiado también la distribución de As^{76} como arsenito y arseniato en algunos bromuros y bromatos de los metales alcalinos. En este caso el As^{76} se forma por el proceso (n, α) . Como el bromo tiene dos isótopos estables, (Br^{79} y Br^{81}), durante la irradiación con neutrones rápidos se forma el As^{78} de 90 minutos.

Otra serie de experiencias ha sido hecha a fin de determinar la distribución de As^{76} formado por el proceso (n, γ) en tetróxido de arsénico (As_2O_4). En esta sustancia, el arsénico se encuentra presente en proporciones iguales como arsénico pentavalente y trivalente, de manera que ambos actúan como portadores durante el proceso de la irradiación, cosa que no sucedería al irradiar el trióxido o el pentaóxido de arsénico, en los cuales uno de los portadores para el arsénico radioactivo, ya sea AsV o AsIII , respectivamente, se agrega en el momento mismo de la disolución de la sustancia.

En algunos ensayos hemos repetido también las experiencias con los óxidos normales de arsénico a fin de confirmar los resultados obtenidos por otros autores, (determinación de la distribución de As^{76} como arsenito y arseniato, formado por el proceso (n, γ) en As_2O_3 y As_2O_5).

En los compuestos de germanio y selenio se ha investigado la influencia del calentamiento de la sustancia, después que ésta ha sido irradiada, sobre la distribución de As^{77} o As^{76} en estado de arsenito y arseniato. Estas experiencias son útiles, a fin de obtener información sobre ciertas configuraciones metaestables que pueden quedar atrapadas en la red cristalina, y que por el templado logran alcanzar alguna forma química estable. El templado en los compuestos de germanio y selenio, -con respecto al arsénico radioactivo-,

contrariamente a las condiciones existentes en la mayoría de los estudios de esta naturaleza, tiene lugar entre átomos radioactivos, los cuales no constituyen un componente esencial del cristal, pero que están presentes en condiciones extremadamente diluidas.

V.2. Materiales.

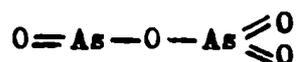
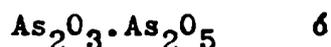
Todos los compuestos utilizados en las irradiaciones eran de la más alta pureza química, que se podían encontrar en plaza. El dióxido de germanio era de la marca Johnson, Matthey y Cía, los compuestos de selenio y de bromo y los óxidos de arsénico eran Merck's o B.D.H. para análisis (p.a.).

Todos los otros reactivos utilizados en las separaciones químicas eran de la más alta calidad p.a.

El germanato de sodio, fue fabricado por nosotros, tomando partes estequiométricas de GeO_2 y de NaOH (7G58). El GeO_2 se disolvió en la solución de NaOH , luego se evaporó lentamente a baño María hasta sequedad. El sólido obtenido se purificó por cristalización y después se secó en una estufa eléctrica a 120°C durante varias horas. Se almacenó en un desecador.

El tetraóxido de arsénico se puede preparar por varios métodos. Nosotros hemos seguido la técnica dada por H. Herbst (12M29). Una mezcla equimolecular de trióxido y pentaóxido de arsénico se calentó, en un recipiente de vidrio resistente, hasta 350°C en una estufa eléctrica controlada. De acuerdo al autor, aunque el trióxido solo, volatiliza a 200°C , mezclado íntimamente con el pentaóxido esto no sucede y si en la mezcla hay un exceso de As_2O_3 , éste sublima hasta que se alcanza una relación molar de 1:1. Si el exceso es de pentaóxido de arsénico, se pierde oxígeno hasta llegar nuevamente a la relación molar 1:1. Después que la mezcla fue calentada durante cierto tiempo, se obtuvo una masa de aspecto vidrioso que se enturbia rápidamente cuando se enfría. Este producto se pulverizó y se almacenó en un desecador, listo para ser irradiado. Por supuesto, en este trabajo no podemos afirmar

si el llamado tetróxido de arsénico se puede considerar como un verdadero compuesto químico de fórmula



o simplemente como una mezcla equimolecular de trióxido y pentaóxido de arsénico (14S50).

El análisis de este producto se realizó tomando una cantidad pesada del mismo y disolviéndola en NaOH aprox. 3M. El arsenato se precipitó como arsenato de magnesio y el arsenito contenido en el filtrado se oxidó con agua de bromo precipitando nuevamente como arsenato de magnesio. Las cantidades de As halladas en la fracción arsenato y arsenito estaban de acuerdo a la fórmula $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5$, dentro de los límites experimentales de error.

Los portadores de AsV y AsIII, fueron preparados tomando una cantidad conocida de As_2O_5 o As_2O_3 y disolviéndola en una solución diluida de NaOH. En el caso del portador de AsIII, se agregó a la solución una pequeña cantidad de bicarbonato de sodio a fin de estabilizar el arsénico trivalente. Ambas soluciones de AsV y AsIII fueron hechas de tal forma que cada una contuviera una concentración de arsénico igual, generalmente era de 20,0 mg./ml. Estas soluciones fueron guardadas en frascos separados. Se ha comprobado que tanto el AsV como el AsIII son estables durante mucho tiempo si se conservan en frascos de vidrio bien cerrados. Determinaciones periódicas de AsV y de AsIII fueron realizadas en ambas soluciones a fin de conocer exactamente la concentración de los mismos.

V.3. Irradiaciones con el Sincrociclotrón.

Gran parte de las irradiaciones han sido efectuadas en

el Sincrociclotrón Philips de Amsterdam, aprovechando los neutrones producidos por la acción de los deuterones de 26 MeV sobre un blanco (target) de berilio. La corriente del Haz de deuterones, durante estas irradiaciones, estaba comprendido entre 11 y 20 microampers. Los neutrones obtenidos en esta forma no son de ninguna manera monoenergéticos. La energía máxima de los neutrones en estas condiciones, puede llegar hasta 30 MeV cuando la energía de los deuterones es de 26 MeV. No obstante, la fracción de neutrones que poseen valores de energía de este orden de magnitud parece ser muy pequeña. Distribución de energías de estos neutrones, no ha sido medida con exactitud aun en este ciclotrón.

Las irradiaciones con neutrones térmicos, se han realizado colocando la sustancia en una caja de parafina con paredes de unos 10 cm. de espesor, fuera del ciclotrón y muy cerca del blanco de berilio. El material a irradiar estaba encerrado en una bolsita de polietileno en presencia de aire.

Las irradiaciones con neutrones rápidos, han sido realizadas en el interior del ciclotrón, colocando la sustancia en un vasito de vidrio muy fino cerrado en presencia de aire, y que va adosado al blanco de berilio. Ver Fig. 1. En este caso el tiempo de irradiación varió entre 20 y 40 minutos. Durante la irradiación, la temperatura en este lugar, podría llegar hasta un valor de 40°C si la irradiación es muy larga. En nuestro caso debido al corto tiempo de irradiación es poco probable que la temperatura excediera de 30°C.

La dosis de radiación recibida por las muestras irradiadas en el ciclotrón no ha sido medida, pero afortunadamente existe un número de calculaciones y experiencias realizadas por otros autores (2L52) (1R53) en las cuales se ha probado que los efectos debidos a la radiación (radiation damage) son despreciables cuando se usan fuentes de RaBe, ciclotrones o reactores con un flujo relativamente bajo, como fuentes de neutrones. Por esta razón este factor no ha sido tomado en cuenta en estas experiencias.

La cantidad de sustancia utilizada para las irradiaciones variaba entre 0,200 y 0,500 gramos.

V.4. Irradiaciones con el reactor RAI de Buenos Aires y con otras fuentes de neutrones.

Algunas irradiaciones se han realizado en el RAI de Buenos Aires, principalmente parte de las irradiaciones del GeO_2 . En estos casos, la sustancia era colocada en una pequeña cavidad practicada en una barra de grafito, que puede introducirse en un agujero del reactor en cuyo lugar el flujo de neutrones es máximo. Dicho flujo alcanza valores del orden de 10^{10} neutrones/cm². seg. (11A58)

La sustancia estaba encerrada en una envoltura de polietileno o de papel celofán y la cantidad variaba entre 0,300 y 0,400 gramos de sustancia en cada irradiación.

En algunas irradiaciones de compuestos de bromo, o de óxidos de arsénico, se ha utilizado también un generador de neutrones del tipo D-T, que está disponible en el I.K.O. (Instituto de Investigaciones Nucleares de Amsterdam). La cantidad de sustancia a irradiar era entonces de varios gramos debido a que este aparato proporciona un flujo de neutrones muy bajo. La energía de los neutrones obtenida era de 14,2 MeV.

V.5. Experiencias de Recocido (thermal annealing).

Las experiencias de recocido se han realizado colocando la sustancia, después de la irradiación, en un baño de temperatura constante durante varios períodos de tiempo.

Para este propósito, resultó muy conveniente un baño de nitrobenceno en ebullición utilizando un aparato como el que se muestra en la Fig.2. Este método, además de asegurar una temperatura constante durante mucho tiempo, tiene la ventaja de ser muy sencillo y barato.

Generalmente, las temperaturas utilizadas para el templeado en Szilard-Chalmers, son del orden de 50, 100, 200 y 300°C, muy pocas veces exceden los 400°C. Eligiendo sustancias adecuadas, cuyos puntos de ebullición sean constantes

y estén cercanos a estas temperaturas, es posible utilizar siempre este método.

Una vez que ha transcurrido el tiempo elegido para el calentamiento, la sustancia se retira del aparato y se procede a su disolución y separación química. En nuestro caso no hemos notado una diferencia apreciable si la sustancia es disuelta inmediatamente después del calentamiento o si se espera hasta que se enfríe y después se disuelve.

Las experiencias realizadas a 300°C con el GeO_2 fueron llevadas a cabo colocando la sustancia en una estufa eléctrica de temperatura controlada, ya que carecíamos en este laboratorio de sustancias cuyo punto de ebullición fuera cercano a 300°C. En este caso las variaciones de temperatura fluctuaban entre $\pm 5^\circ\text{C}$.

V.6. Separaciones Químicas.

El número de átomos radioactivos de arsénico, producido por las transformaciones nucleares es extremadamente pequeño, de manera que los métodos de análisis ordinarios no pueden ser usados directamente cuando se desea la separación química de estas sustancias. Para tener una idea clara de la cantidad de sustancia con la cual uno trabaja, basta considerar, por ejemplo, que en las irradiaciones efectuadas nunca se producen actividades mayores que 10^5 desintegraciones/minuto de As^{76} o sea unos $2,4 \cdot 10^{-12}$ gramos de piroarseniato de magnesio. Evidentemente no existen métodos químicos sencillos para trabajar con tal cantidad de sustancia. En general lo que se hace es agregar sustancias en cantidades ponderables que se comporten químicamente igual que la especie radioactiva que se ha producido. Es decir, se trabaja con portadores.

En el estudio del Efecto Szilard-Chalmers y sus procesos relacionados los portadores tienen mucha importancia y por supuesto, es preferible en todos los casos el uso de portadores isotópicos.

Cuando se irradian sustancias líquidas, los portadores para todas las especies químicas que pudiera formar el átomo

en estudio deben estar presentes durante la irradiación. En el caso de que la sustancia a irradiar sea un sólido, esta condición debería también cumplirse (irradiando soluciones sólidas) pero por lo menos, es esencial que dichos portadores estén presentes en la solución con la cual se disolverá el blanco (target).

En las irradiaciones de GeO_2 , nosotros hemos realizado una serie de experiencias, en las cuales la sustancia irradiada fué disuelta en una solución de NaOH , que no contenía portadores de AsV y de AsIII . Una vez que el GeO_2 fue disuelto completamente, se procedió a agregar los portadores de AsV y AsIII y luego se realizó la marcha química que se describe más adelante. En la tabla 1 se dan los resultados de estas experiencias y como se pueden comprobar, los mismos difieren fundamentalmente con aquellos obtenidos al disolver la sustancia GeO_2 con la solución de NaOH conteniendo los portadores de arsénico pentavalente y trivalente (Ver tabla 2).

Naturalmente el átomo radioactivo formado en una transformación nuclear, puede en ciertos casos asumir alguna forma química intermediaria para la cual no existen portadores adecuados. En tal circunstancia el destino químico de dichas especies intermediarias se hace difícil de predecir.

a) Separación del As^{77} en estado de arsenito y arseniato de GeO_2 (sólido) irradiado con neutrones.

La separación química del arsénico radioactivo producido por desintegración beta del Ge^{77} en GeO_2 irradiado con neutrones, se realizó de la siguiente manera: las muestras irradiadas se guardaron a temperatura ambiente durante 40 horas a fin de permitir que la mayor parte del Ge^{77} desintegrara en As^{77} . Una vez transcurrido este tiempo, el material se disolvió en una solución aproximadamente 3M de NaOH que contenía AsIII y AsV como portadores. Una vez disuelto todo el dióxido de germanio la solución fue dividida en dos partes iguales, (en algunas experiencias la muestra fue disuelta en las mismas condiciones, pero en caliente, a una tempe-

ratura cercana a los 100°C a fin de investigar la dependencia de la distribución con la solución en caliente).

En una parte de la solución, el arsénico radioactivo "total" fue determinado como sigue: el germanio se compleja con una cantidad suficiente de citrato de amonio, el AsIII se oxidó con agua de bromo al estado pentavalente de manera de poder precipitar luego todo el arsénico contenido en esta parte de la solución, como arseniato de magnesio con mixtura magnesiana en presencia de amoníaco. Después de varias horas (a fin de que el arsénico precipite lo más cuantitativamente posible) este precipitado se filtró, se lavó con solución amoniacal y se precipitó nuevamente como arseniato de magnesio, transformándolo por último en piroarseniato de magnesio por calentamiento a 950°C durante 10 minutos en una mufla eléctrica. Este compuesto, después de pesado, se transfirió a una fuentecilla de aluminio y se preparó para la medición. La actividad medida de este preparado permite una calculación del As^{77} total producido en el GeO_2 irradiado con neutrones.

La otra parte de la solución fue usada para determinar las fracciones de As^{77} , presentes como arsenito y arseniato. El germanio contenido en esta solución también fue complejado con citrato de amonio y la fracción arseniato separada de la fracción arsenito, por precipitación como arseniato de magnesio. El filtrado se trató con agua de bromo a fin de convertir la fracción arsenito en arseniato, el cual fue a su vez precipitado como arseniato de magnesio.

Estos dos precipitados, después de varias horas, fueron disueltos separadamente, repitióse la precipitación en presencia de portadores de retención de germanio, se convirtieron en piroarseniato de magnesio y fueron preparados para la medición en la misma forma que para el arsénico "total".

En otra serie de experiencias, el GeO_2 fue disuelto en ácido fluorhídrico diluido conteniendo AsIII y AsV como portadores. Luego se realizó la marcha química en iguales condiciones que las mencionadas anteriormente.

b) Separación de As^{77} en estado de arsenito y arseniato de GeO_3Na_2 irradiado con neutrones.

La determinación de la fracción de As^{77} en estado de arsenito y arsenato, producido en GeO_3Na_2 irradiado con neutrones, se realizó de manera muy similar a la mencionada anteriormente en el caso del GeO_2 . Con este compuesto no se realizó la disolución en medio ácido. El GeO_3Na_2 fue guardado en un desecador, después del fin de la irradiación a fin de evitar cualquier proceso de hidratación que pudiera ocurrir debido a la humedad atmosférica.

c) Separación del As^{77} en estado de arsenito y arsenato de una solución conteniendo Ge^{77} .

En este caso se irradió GeO_2 con neutrones durante 20 minutos y se disolvió la muestra inmediatamente después del fin de la irradiación, en una solución de NaOH conteniendo AsIII y AsV como portadores. La disolución del GeO_2 irradiado se hace inmediatamente después de terminada la irradiación a fin de que el arsénico radioactivo que pudiera formarse en el GeO_2 sólido (mientras que éste no se disuelve) sea una cantidad mínima. De esta manera, el As^{77} puede formarse, en su mayor parte, en la solución la cual contiene el Ge^{77} .

Una vez que el Ge^{77} desintegró casi totalmente en As^{77} , (esto es después de 45-48 horas después del fin de irradiación) se procedió a la separación química la cual se realizó de una manera similar a la utilizada en el caso del GeO_2 (sólido) que se describió anteriormente.

En otra serie de experiencias, una vez que el GeO_2 fue irradiado y disuelto en la solución de NaOH con los portadores de arsénico, se acidificó con HCl hasta una acidez aproximada a 1 M. Después de esperar el tiempo mencionado, se realizó la separación conocida de arsenato y arsenito. Estas experiencias tuvieron como fin poder comparar los resultados de la distribución del As^{77} formado en solución ácida y alcalina.

lina.

El Ge^{77} se dejó desintegrar en las soluciones a temperatura ambiente.

- d) Separaciones químicas utilizadas para determinar la fracción de As^{76} en estado de arsenito y arseniato, formado por el proceso (n,p) en compuestos de selenio.

Cuando se irradian compuestos de selenio con neutrones rápidos se producen varios isótopos radioactivos de arsénico. En las condiciones de irradiación utilizadas por nosotros, los principales radioisótopos de arsénico que se pueden formar por el proceso (n,p) sobre selenio son: As^{76} , As^{77} , As^{78} y As^{80} . El más conveniente para realizar la clase de estudios que nos ocupa es el As^{76} , debido a que tiene un período relativamente largo y puede ser medido fácilmente por medio de sus radiaciones beta energéticas. El As^{77} , que tiene un período parecido y se forma también durante las irradiaciones, no es necesariamente medido al mismo tiempo, si se tiene la precaución de interponer entre el preparado de arsénico y el tubo contador G.M. un absorbedor adecuado.

Los otros isótopos de arsénico, As^{78} y As^{80} , tienen períodos cortos comparados con el As^{76} y desintegran durante las operaciones de separación química. No obstante, trabajando rápidamente, es posible medir el As^{78} de 90 minutos y esto permite comparar la distribución de dicho isótopo con la distribución del As^{76} (efecto isotópico). Algunas experiencias se han realizado en este sentido.

- e) Separación de As^{76} en estado de arsenito y arseniato, formado en SeO_2 .

Las muestras irradiadas de SeO_2 fueron disueltas en tres clases distintas de solución: neutra, ácida y alcalina. En cada una de estas soluciones los portadores de AsIII y AsV estaban presentes antes y durante el proceso de disolución del blanco (target).

El procedimiento químico aplicado en este caso fue el si-

guiente: la muestra irradiada se guardó durante algunas horas después del fin de la irradiación en un desecador, a fin de permitir que los isótopos radioactivos cortos desintegraran en su mayor parte. Cuando se quiso determinar al mismo tiempo la distribución de As^{78} (90 minutos), la muestra irradiada fue disuelta unos 10-15 minutos después del fin de la irradiación.

Como en los otros casos mencionados, (en los compuestos de germanio) la solución se dividió en dos partes iguales y en una de ellas se determinó el As^{76} "total" de la misma manera que en las otras experiencias descritas. Pero en este caso, se tuvo en cuenta el agregar portadores de retención de selenito y selenato, en la segunda precipitación de arsenato de magnesio, a fin de obtener una mejor separación química de los isótopos radioactivos de este elemento que podrían haberse formado durante la irradiación. También hemos tenido en cuenta, en esta segunda precipitación, el agregado de portador de Ge, ya que al irradiar la sal de selenio con neutrones rápidos se forman el Ge^{77} y Ge^{75} que podrían molestar luego en las mediciones. Como en el caso de los compuestos de germanio, también aquí realizamos la separación química en presencia de citrato de amonio.

La otra parte de la solución se utilizó, como en los otros casos, para la determinación de las fracciones de As^{76} en estado de arsenito y arsenato. La separación química se efectuó en forma similar a la descrita anteriormente.

f) Separación del As^{76} en estado de arsenito y arsenato, formado por el proceso (n,p) en SeO_3Na_2 , SeO_3H_2 y SeO_4Na_2 .

En todos estos compuestos, la separación química de arseniato y arsenito, se llevó a cabo en la misma forma que para el SeO_2 pero en estos casos, no se realizó la disolución en medio ácido.

Cuando se irradian las sales de sodio se produce algo de Na^{24} de 15 horas por el proceso (n, γ), pero éste no con-

tamina las fracciones de arsenito y arseniato, siempre que se tenga en cuenta la adición de alguna sal de sodio a fin de que actúe como portador de retención del Na^{24} y éste pase a los filtrados. En la disolución de la sustancia irradiada, el NaOH que se utiliza para disolver ya actúa como portador del Na^{24} . En la segunda precipitación del arseniato de magnesio se agregó un poco de ClNa para este mismo fin.

g) Determinación de la fracción de As^{76} , presente como arsenito y arseniato, formado en compuestos de bromo por el proceso (n,α) .

Los compuestos de bromo irradiados fueron: BrO_3Na ; BrO_3K ; BrNa ; $\text{BrNa}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y BrLi . La separación química utilizada fue esencialmente la misma que se describió anteriormente, aunque la disolución del material irradiado se realizó siempre en medio alcalino. La segunda precipitación de arseniato de magnesio se efectuó en presencia de BrNa a fin de que actuara como portador de retención para cualquier actividad de bromo o de sodio que pudiera haberse formado durante la irradiación. (Br^{82} y Na^{24}). Cuando se irradian los compuestos de bromo con neutrones rápidos, también se forma, además del As^{76} , el As^{78} por la misma reacción nuclear a partir del otro isótopo estable de bromo (Br^{81}). En algunas experiencias se determinó al mismo tiempo la distribución de As^{78} .

h) Determinación de la distribución de As^{76} , formado por el proceso (n,γ) en As_2O_4 .

El As_2O_4 irradiado, se disolvió en una solución de NaOH . En este caso debemos señalar que no es necesario agregar portadores de AsIII y AsV en la solución, ya que el arsénico se encuentra en estado trivalente y pentavalente, en proporciones iguales, en dicho compuesto.

El arsenato (AsV) se separó precipitándolo como arseniato de magnesio y la fracción arsenito, contenida en el filtrado, se oxidó con agua de bromo y se precipitó a su vez como arse-

nato de magnesio. Se repitió una vez más la precipitación como arsenato de magnesio en las dos fracciones y luego de convertirlas en piroarseniato fueron preparadas para la medición.

i) Determinación de la distribución de As^{76} formado por el proceso (n, γ) en As_2O_3 y As_2O_5 .

Estas experiencias tuvieron como fin confirmar algunos resultados obtenidos por otros autores sobre los mismos compuestos.

Las muestras irradiadas de As_2O_3 y As_2O_5 , se disolvieron en una solución de NaOH, conteniendo una cantidad de AsV o AsIII como portador respectivamente, equivalente a la cantidad de AsIII o AsV presente en el compuesto irradiado. La separación química se llevó a cabo, en la misma forma que se mencionó para el As_2O_4 .

V.7. Mediciones.

Todos los isótopos radioactivos de arsénico, con los cuales hemos trabajado, emiten partículas beta suficientemente energéticas, de manera que su medición puede efectuarse fácilmente con un tubo contador G.M. Por esta causa, no hemos utilizado contadores de centelleo o de alguna otra clase.

Las muestras de arsénico radioactivo fueron medidas con un contador G.M. de ventana de mica de unos 3 mg/cm^2 de espesor (Philips, tipo 18506). Dichos tubos contadores, como así mismo el equipo electrónico utilizado fueron fabricados por Philips (Eindhoven, Holanda). El circuito de todo el equipo electrónico tiene un "tiempo muerto" de unos 300 micro-segundos aproximadamente y por lo tanto deben realizarse correcciones en aquellos casos en los cuales la actividad de la sustancia es muy elevada.

El tubo G.M. estaba montado en un castillete de plomo recubierto interiormente de aluminio y que ha sido diseñado en el Instituto de Investigaciones Nucleares de Amsterdam. Todas

las mediciones se efectuaron en condiciones de geometría normalizada (standard geometry).

Las fracciones de arsénico radioactivo estaban transformadas en piro-arsenato de magnesio y fueron pesadas antes de su medición. Las mismas se colocaron en platillos de aluminio de unos 2 cm. de diámetro y en los cuales es posible pesar alrededor de 150 mg. de sustancia.

Debido a que todas las muestras tenían la misma composición química, contenían el mismo peso de sustancia y estaban preparadas de manera que tuvieran todas la misma forma geométrica, no fue necesario hacer correcciones por auto-absorción (self-absorption) de las partículas betas.

Las muestras que contenían el As^{76} fueron medidas con un absorbedor de aluminio de 300 mg/cm^2 de espesor a fin de evitar la medición del As^{77} , que se forma también en la irradiación de los compuestos de selenio con los neutrones rápidos.

En todos los casos, la suma de las actividades de arsénico radioactivo encontradas en la fracción arsenito y arsenato era igual a la actividad total de arsénico determinada en la parte alícuota del "arsénico total", dentro de los límites experimentales de error.

El error estadístico de las mediciones ha sido del orden del 1% y salvo en algunos casos, en los cuales la actividad de la muestra era muy baja, dicho error podría llegar al 3%. El error total que se da en los datos se estima que no excede el 5%.

V.8. Intercambio entre AsV y AsIII .

El procedimiento químico utilizado para las separaciones de las fracciones de arsenito y arsenato, se basa en el método de Wilson y Dickinson (6W37) quienes estudiaron el intercambio entre AsIII y AsV en varias condiciones.

Dichos autores utilizaron el AsIII marcado con arsénico radioactivo y el intercambio se estudió en soluciones ácidas a temperatura ambiente y a 100°C . La separación química se realizó precipitando el arsénico pentavalente como arsenato

de magnesio. En ningún caso se observó intercambio entre el AsIII y AsV. Estos resultados han sido comprobados por otros autores que han estudiado el estado químico del arsénico producido por el proceso (n, γ) (12S48) (1N58).

No obstante, para poder aplicar con seguridad estos resultados a nuestro caso, hemos realizado la siguiente experiencia: se irradió BrNa con neutrones rápidos y después de "enfriar" el target por algunas horas, la sustancia se disolvió en agua y se agregaron 40 mg. de AsIII. La solución obtenida se colocó en un balón de destilación y se agregó ácido clorhídrico concentrado, destilando luego el Cl_3As . En este destilado se encuentra la mayor parte de As^{76} de 26 horas, el cual se purificó radioquímicamente por precipitación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ con amoníaco. A esta solución que contenía todo el As^{76} como arsénico trivalente, se agregó 40 mg. de AsV y se agitó bien. Luego se precipitó como arsenato de magnesio, dejando el precipitado junto con la solución durante unas 16 horas, al cabo de las cuales se filtró y lavó con solución amoniacal. La casi totalidad de la actividad fue encontrada en el filtrado, mientras que el arsenato de magnesio tenía una actividad menor que el 2% del total.

V.9. Pureza Radioquímica.

La pureza radioquímica del As^{77} fue comprobada determinando, en todos los casos, el período de desintegración de este nucleído. Dentro de los límites experimentales de error, el valor obtenido correspondía al período de desintegración del As^{77} o sea 38,7 horas.

Algunas veces, se irradió también el GeO_2 con neutrones rápidos; en este caso se forma en la irradiación el Ge^{69} de 40 horas, por el proceso $(n, 2n)$. Debido a que el período de desintegración del Ge^{69} es muy similar al del As^{77} , se controló la separación química de arsénico y germanio utilizando el Ge^{69} como indicador radioactivo. El Ge^{69} fue obtenido irradiando Ga_2O_3 con deuterones de 26 MeV y separándolo por destilación como GeBr_4 . La destilación se realizó de la si-

guiente forma: el Ga_2O_3 irradiado se colocó en un balón de destilación y se agregaron algunos miligramos de germanio inactivo como portador. Luego se añadió ácido bromhídrico concentrado y se destiló durante una hora recogiendo el GeBr_4 en agua helada. Este procedimiento se repitió una vez más.

El Ge^{69} obtenido por este medio, se mezcló con 40 mg. de AsV y 40 mg. de AsIII , efectuándose una marcha química similar a la descrita anteriormente para el caso de la irradiación de GeO_2 (sólido).

No se encontró actividad en el piro-arsenato de magnesio obtenido de las fracciones de arsenito y arsenato. La actividad total de Ge^{69} utilizada en esta experiencia fue de 200.000 c/min.

No se detectaron otras impurezas radioactivas en las muestras de As^{77} .

Generalmente, las muestras de As^{76} se midieron después de 10 horas del fin de irradiación de manera que si existían algunas impurezas radioactivas de selenio, estas no pudieron medirse debido a que desintegran completamente en pocas horas. No obstante, en los casos en que se midió también el As^{78} de 90 minutos, y en los cuales la medición se realizó unas tres horas después del fin de la irradiación, tampoco se detectaron otras actividades extrañas. El período de desintegración obtenido para el As^{78} resultó entre 86 y 94 minutos. En algunos casos en los cuales la medición del As^{78} se realizó antes de las 3 horas después del fin de la irradiación, se observó al comienzo una actividad algo más corta que el período de 90 minutos. Esta actividad se debe muy probablemente al Se^{81-83} , pero la actividad de estos nucleidos no excedió nunca de 1-2% de la actividad total de As^{78} de 90 minutos.

El período del As^{76} resultó entre 26 y 28 horas y las muestras se midieron interponiendo un absorbedor de aluminio de 300 mg./cm^2 a fin de evitar la medición del As^{77} que también se forma en la irradiación.

Las actividades de galio y zinc que se forman cuando se irradian los compuestos de germanio con neutrones rápidos, tienen períodos de desintegración muy cortos y desintegran

casi completamente durante el período de 45-48 horas que se espera para que el Ge^{77} desintegre a As^{77} .

Cuando se irradian los compuestos de bromo, se forma también el Br^{82} de 35 horas que podría contaminar las muestras de arsénico radioactivo. En estos casos se tuvo presente, agregar en la segunda precipitación de arsenato de magnesio, algo de BrNa a fin de que actuara como portador del Br^{82} . No se pudo detectar Br^{82} en las muestras provenientes de las fracciones arsenito y arsenato, cuando se irradiaron compuestos de bromo. Se debe agregar que, aun en el improbable caso de que algo de Br^{82} estuviera presente en estas muestras, el mismo no podría ser medido debido a que este nucleído tiene partículas beta de baja energía, las cuales son absorbidas por la placa de aluminio de 300 mg./cm^2 de espesor, con la cual se midió la mayoría de los preparados de As^{76} .

Capítulo VI

RESULTADOS EXPERIMENTALES

VI.1. Resultados obtenidos por irradiación de compuestos de germanio.

En la tabla 1 se dan los resultados de la distribución de As^{77} formado en GeO_2 por desintegración beta del Ge^{77} , cuando el material irradiado se disuelve en una solución que no contiene portadores de AsIII y AsV . Dichos portadores fueron agregados cierto tiempo después cuando el GeO_2 había sido disuelto completamente. Como se puede comprobar, por comparación con la tabla 2, la presencia de portadores en el momento de la disolución del blanco (target) tiene mucha influencia sobre la distribución de radioarsénico formado por procesos nucleares. El alto rendimiento en AsV revela que una considerable parte del arsénico radioactivo que se encuentra originalmente como AsIII , ha sufrido un proceso de oxidación. Debido a que el arsénico se encuentra extremadamente diluido es difícil prever que mecanismo de oxidación ha tenido lugar.

En la tabla 2 se dan los resultados obtenidos con el dióxido de germanio disuelto en varias condiciones y en presencia de portadores de arsénico trivalente y pentavalente.

Los resultados con germanato de sodio también han sido incluidos en esta tabla y los mismos fueron obtenidos disolviendo este compuesto en una solución de NaOH conteniendo los portadores conocidos de arsénico.

La disolución de GeO_2 irradiado, ya sea en NaOH a temperatura ambiente ó a 100°C ó en una solución de ácido fluorhídrico, tiene aparentemente muy poca influencia o ninguna sobre la distribución de As^{77} y se puede presumir que dicha distribución es más o menos la misma para los tres casos.

La distribución obtenida en germanato de sodio revela un rendimiento mayor en AsV que aquel obtenido con el GeO_2 lo cual parecería indicar que dicho rendimiento depende en cierta forma de la relación de átomos de oxígeno presentes en la molécula original. El germanato de sodio utilizado en

cada irradiación fué preparado separadamente.

Los resultados obtenidos cuando el As^{77} se forma en solución se muestran en la tabla 3. El Ge^{77} se obtuvo por irradiación neutrónica de GeO_2 y la disolución de éste inmediatamente después del fin de irradiación. En tales condiciones el As^{77} puede formarse en distintas soluciones, ácida y alcalina.

Las diferencias halladas en la distribución de arsénico radioactivo, cuando éste se forma en solución ácida y alcalina, indican que la forma por la cual los átomos de As^{77} alcanzan un estado de estabilidad química depende -por lo menos por parte del núcleo- de la naturaleza del medio. En otras palabras, cuando el núcleo de As^{77} ha perdido su energía de retroceso, no reacciona directamente con las moléculas del agua para formar arsenito y arsenato.

Tabla 1.

Distribución del arsénico radioactivo (As^{77}) formado por la desintegración beta del Ge^{77} en GeO_2 sólido, disuelto en una solución de NaOH que no contenía AsIII ni AsV como portadores, en el momento de la disolución.

Nº de experimentos	$\text{AsV} \%$	$\text{AsIII} \%$
1	59,6	35
2	65,7	36,2
3	51,6	-
4	57,1	39,6

Tabla 2.

Estado químico del arsénico formado por transformaciones nucleares en compuestos de germanio.

transformación nuclear	sistema en el cual se formó el As radioactivo	AsV %	AsIII %
$\text{Ge}^{77} \xrightarrow{\beta} \text{As}^{77}$	GeO ₂ sólido disuelto en NaOH antes del análisis.	28,2	75,0
		26,8	71,3
		31,0	66,4
		28,2	66,8
		29,8	66,6
		prom. 28,8	prom. 69,2
$\text{Ge}^{77} \xrightarrow{\beta} \text{As}^{77}$	GeO ₂ sólido disuelto en NaOH a 100°C antes del análisis.	25,2	75,5
		27,3	70,5
		26,2	76,5
		26,3	69,7
$\text{Ge}^{77} \xrightarrow{\beta} \text{As}^{77}$	GeO ₂ sólido disuelto en HF antes del análisis.	25,7	-
		24,0	78,2
		26,8	74,6
		24,2	75,2
$\text{Ge}^{77} \xrightarrow{\beta} \text{As}^{77}$	GeO ₃ Na ₂ sólido disuelto en NaOH antes del análisis.	54,6	49,0
		53,5	52,0
		59,3	40,7
		58,3	41,4

Tabla 3.

Estado químico del arsénico formado por desintegración beta en soluciones conteniendo Ge^{77} .

transformación nuclear	sistema en el cual se formó el As radioactivo	AsV %	AsIII %
$\text{Ge}^{77} \xrightarrow{\beta} \text{As}^{77}$	Ge^{77} desintegrando en solución alcalina.	69,5 70,5 69,2 74,3 70,1 69,2 71,8 73,0	33,3 25,4 35,0 35,4 35,1 35,0 32,4 36,8
		prom. 70,9	prom. 33,4
$\text{Ge}^{77} \xrightarrow{\beta} \text{As}^{77}$	Ge^{77} desintegrando en solución ácida.	53,6 50,5 54,2	43,5 53,5 51,0
		prom. 52,7	prom. 49,3

VI.2. Resultados obtenidos con los compuestos de selenio.

Los resultados obtenidos con estos compuestos se muestran en la tabla 4. En estas experiencias, nuestra intención ha sido comparar los resultados obtenidos por el proceso (n,p) el cual imparte al núcleo una energía de retroceso considerablemente alta y por otro lado la desintegración beta que produce una energía de retroceso del mismo orden de magnitud o menor que los procesos (n,γ) . Otra cosa importante es la comparación entre los compuestos de selenio y germanio para determinar el papel que juega la estructura química del sistema en el cual los átomos radioactivos de arsénico se han formado.

En el caso del SeO_2 , también se puede ver que las condiciones químicas del medio acuoso y especialmente el pH, con el cual se disuelve el compuesto irradiado tienen muy poca influencia sobre los dos estados de oxidación del arsénico radioactivo.

El resultado más importante en este caso es que la distribución para el SeO_2 es casi la misma que para el GeO_2 .

En el SeO_3H_2 el rendimiento en AsV es relativamente mayor que en el SeO_3Na_2 . Esta diferencia puede ser debida a la presencia de uniones de hidrógeno en la molécula.

VI.3. Estado químico del arsénico formado por la reacción (n,α) en compuestos de bromo.

Los resultados de estas experiencias están indicados en la tabla 5. Es notable la gran diferencia entre la distribución del arsénico radioactivo para los bromatos y bromuros anhídridos.

Las diferencias halladas para As^{76} y As^{78} son muy pequeñas y sería preferible un número mayor de experiencias para arribar a alguna conclusión definitiva.

La distribución determinada para BrNa y $\text{BrNa}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ es muy similar a la encontrada por Nelson y McCallum (1958) al irradiar estos compuestos con rayos gamma energéticos $\text{Br}^{81} (\gamma,\alpha)$ As^{77} .

Tabla 4.

Estado químico del arsénico formado por procesos (n,p) en compuestos de selenio.

transformación nuclear	sistema en el cual se formó el As radioactivo	AsV %	AsIII %
$Se^{76}(n,p)As^{76}$	SeO ₂ sólido disuelto en H ₂ O antes del análisis.	14,4 22,0	76,5 82,0
$Se^{76}(n,p)As^{76}$	SeO ₂ sólido disuelto en HCl 3M. antes del análisis.	25,2	76,5
$Se^{76}(n,p)As^{76}$	SeO ₂ sólido disuelto en NaOH antes del análisis.	24,1	74,0
$Se^{76}(n,p)As^{76}$	SeO ₃ H ₂ sólido (posiblemente con algunos cristales fundidos) disuelto en agua antes del análisis.	78,5 88,5 80,5 77,2 prom. 81,2	21,4 13,6 22,0 22,4 prom. 19,8
$Se^{76}(n,p)As^{76}$	SeO ₃ Na ₂ sólido disuelto en H ₂ O antes del análisis.	46,5 42,2 41,3 prom. 43,3	53,7 56,7 59,5 prom. 56,6
$Se^{76}(n,p)As^{76}$	SeO ₄ Na ₂ sólido disuelto en H ₂ O antes del análisis.	94,9 95,0 prom. 94,9	5,2 7,3 prom. 6,2

Tabla 5.

Estado químico del arsénico formado por procesos (n,α) en compuestos de bromo.

transformación nuclear	sistema en el cual se formó el As radioactivo	AsV %	AsIII %
$\text{Br}^{79}(n,\alpha)\text{As}^{76}$	BrO_3Na sólido disuelto en NaOH antes del análisis.	96,5 98,5 100,0 prom. 98,3	5,5 1,5 0,0 prom. 2,3
$\text{Br}^{81}(n,\alpha)\text{As}^{78}$	BrO_3Na sólido disuelto en NaOH antes del análisis.	100,0 100,0	0,0 0,0
$\text{Br}^{79}(n,\alpha)\text{As}^{76}$	BrNa sólido anhidro, disuelto en H_2O antes del análisis.	1,0 3,7	95,5 97,0
$\text{Br}^{81}(n,\alpha)\text{As}^{78}$	BrNa sólido iguales condiciones que el anterior.	1,6	96,0
$\text{Br}^{79}(n,\alpha)\text{As}^{76}$	$\text{BrNa}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sólido disuelto en H_2O antes del análisis.	92,4	10,2

VI.4. Distribución de As^{78} en los óxidos de arsénico.

Los resultados de estas experiencias se indican en la tabla 6. La distribución encontrada para el As_2O_3 y As_2O_5 confirma bastante bien los resultados obtenidos por Kawahara y Harbottle (3K59). La distribución para el As_2O_4 está muy cercana a la encontrada para el GeO_2 y SeO_2 . En este caso es interesante hacer notar que la relación de átomos de oxígeno en el As_2O_4 es la misma que para los dos óxidos mencionados de germanio y selenio. Sin embargo, el resultado encontrado concordaría muy bien con lo que se obtendría al irradiar una mezcla de partes iguales de As_2O_3 y As_2O_5 , si bien la relación de oxígeno total permanecería de todos modos igual. Hasta ahora otros autores no han realizado experiencias con el tetróxido de arsénico.

VI.5. Resultados obtenidos con las experiencias de recocido (thermal annealing).

Los resultados obtenidos por el recocido de la sustancia después de la irradiación, están graficados en las Figs. 3 y 4. El GeO_2 ha sido calentado a $210^\circ C$ y a $300^\circ C$ mientras que el SeO_2 se calentó solamente a $210^\circ C$ ya que existe el peligro de la sublimación de este compuesto a temperaturas más altas. En el gráfico correspondiente al SeO_2 cada punto es el promedio de dos o tres experiencias. En el de GeO_2 cada punto representa una experiencia particular.

Con GeO_2 calentado a $300^\circ C$, una de las experiencias se realizó en atmósfera de nitrógeno, no encontrándose diferencia apreciable con los resultados obtenidos directamente por calentamiento en presencia de aire.

Es interesante hacer notar que el "recocido" en GeO_2 a $210^\circ C$ y a $300^\circ C$ tiene lugar en direcciones opuestas. Fig. 3

Las experiencias de "recocido" de SeO_3Na_2 , se muestran en la Fig. 5.

Tabla 6.

Distribución de As^{76} formado por la reacción (n,γ) en los óxidos de arsénico (a temperatura ambiente).

Óxidos de arsénico	AsV %	AsIII %
As_2O_3	6,5 4,17 ^m	93,5 94,8 ^m
As_2O_4	23 25 <hr/> prom. 24	77 74 <hr/> prom. 75
As_2O_5	46,8 ^m	51,9 ^m

*) Medidos por Hosuka Kawahara y G. Harbottle (3K59).

DISCUSION GENERAL

En general, los resultados, por lo menos con GeO_2 y SeO_2 , no son afectados en grado considerable por el pH ni la temperatura de la solución utilizada para disolver el material irradiado. De acuerdo a estos resultados, se puede concluir, en primera aproximación, que la mayoría de los átomos radioactivos de arsénico, adquieren su estado de oxidación final, dentro de la red cristalina del compuesto irradiado, inmediatamente después del proceso nuclear o posiblemente en un tiempo muy corto, luego que la partícula ha perdido su energía cinética.

Esta conclusión se basa, en la suposición de que los intermediarios pudieran reaccionar en alguna forma distinta, en el momento de la disolución del material irradiado cuando se cambian las condiciones experimentales de la disolución. En otras palabras, nosotros podemos considerar que dichos intermediarios, en caso de formarse, son estables mientras están atrapados en la red cristalina y solamente adquieren su estado final por alguna reacción química con el solvente utilizado.

El hecho de que la distribución de arsénico radioactivo, no varíe apreciablemente con el pH del solvente utilizado, no significa de ninguna manera, tampoco, que las especies químicas en las cuales se ha formado, se encuentren necesariamente en la red cristalina, antes de la disolución, en estado de arsenito y arsenato. No es tampoco imposible que tales especies existan en estado de una configuración metaestable y en este caso se podría esperar alguna influencia con el calentamiento de la sustancia después de la irradiación (annealing).

Lo más interesante en nuestros resultados es que la distribución observada en GeO_2 es casi la misma que aquella encontrada en SeO_2 . Esto sugiere que la composición química del óxido es un factor determinante para la distribución de arsénico radioactivo entre las fracciones de arsenito y arsenato. En cambio la energía de retroceso inicial, aparentemente, no

tiene gran influencia. La diferencia entre la energía de retroceso en el GeO_2 (desintegración beta) y en el SeO_2 (n,p) es considerable.

Un hecho notable es que si comparamos los resultados obtenidos con los óxidos de arsénico y con los de germanio y selenio, el porcentaje de arsénico radioactivo, puede ser representado como una función lineal de la relación:

$$\frac{\text{átomos de oxígeno}}{\text{elemento original}}$$

Esto se verifica también en algunos otros compuestos como SeO_4Na_2 y GeO_3Na_2 mientras que para SeO_3Na_2 y AsO_2Na se obtienen valores algo alejados. (Ver Fig.6). Es razonable suponer que estas discrepancias podrían ser debidas a la proyección de la diferencia en la unión química o a la específica influencia de ciertas uniones químicas como la O-H en la función ácida. En este caso podemos observar la gran diferencia entre la distribución de arsénico radioactivo en SeO_3Na_2 y SeO_3H_2 . Contrariamente al caso del estado químico del fósforo radioactivo, (5L58) la presencia del hidrógeno en la red cristalina del compuesto irradiado, parece tener en nuestro caso una acción oxidante sobre el arsénico radioactivo, formado por la transformación nuclear.

Una acción similar se observa en los bromuros hidratados, en los cuales el rendimiento de AsV es muy elevado. En este caso, nuestros resultados demuestran una vez más que las moléculas de agua de cristalización, tienen en ciertas circunstancias, una acción oxidante sobre los átomos de arsénico radioactivo formados por los procesos nucleares. (1N58) (10A47). Los resultados obtenidos con los bromuros utilizando la reacción (n,p) son muy similares a aquellos hallados por Nelson y McCallum sobre los mismos compuestos por la reacción (γ, α) (1N58). Es interesante que también en este caso la distribución puede ser representada como una función lineal de la cantidad de oxígeno contenido en la molécula del bromuro irradiado.

do y que se halla presente como agua de cristalización.

Los resultados obtenidos con BrO_3Na confirman la hipótesis propuesta para las sales de los oxianiones de los halógenos. La fragmentación de las uniones Br-O liberarán átomos de oxígeno y la especie formada por el proceso nuclear, se encontrará rodeada por un medio oxidante elevado.

Los resultados esenciales de las experiencias de "recocido" o "templado" (thermal annealing) revelan (a temperaturas superiores a aquellas requeridas para el recocido de la mayoría de los productos radioactivos en las redes cristalinas) que el cambio en nuestros óxidos es más bien lento y no muy pronunciado. Es decir, la velocidad de "annealing" es lenta y solamente una pequeña fracción de los átomos de arsénico radioactivo cambian su valencia. Un hecho curioso es que en GeO_2 a 210°C y 300°C , el recocido tiene lugar en direcciones opuestas. Por lo menos, a 300°C el oxígeno atmosférico no afecta los resultados obtenidos en el proceso de recocido.

Las experiencias realizadas en SeO_3Na_2 muestran el fenómeno típico del recocido observado en la mayoría de este tipo de procesos, pero aquí también la velocidad de "annealing" es relativamente lenta. La transferencia de actividad tiene lugar del AsIII al AsV , lo que indica que ocurre un proceso de oxidación, contrariamente al caso del SeO_2 en el cual hay una transferencia de la actividad del AsV al AsIII , cuando dicho óxido se calienta a 210°C . En los óxidos de germanio y selenio, es razonable esperar una velocidad de recocido lenta, debido a la estructura de la red cristalina. En SeO_3Na_2 por esta misma causa la velocidad de recocido debería ser mayor y esto realmente se verifica. Pero así y todo, dicha velocidad, en SeO_3Na_2 , parece ser mucho más lenta que en la mayoría de los casos previstos. (en los mencionados óxidos, la red cristalina está más "apretada" que en el selenito).

Todos estos resultados sugieren, que las fracciones de arsenito y arsenato, formadas por el radioarsénico, adquieren su estado de estabilización final durante el curso del proceso de recocido.

Debemos tener presente, que en la mayoría de los estudios

de recocido, el mismo tiene lugar entre especies en las cuales el átomo radioactivo es isotópico con alguno de los componentes del cristal. En cambio, en nuestro caso, las especies estudiadas se pueden considerar como impurezas del cristal en condiciones extremadamente diluidas.

J. J. Baró

Arturo Almirante

TEXTO DE LAS FIGURAS

- Fig.1** Blanco (target) de berilio utilizado en el Sicro-ciclotrón de Amsterdam.
- Fig.2** Aparato para llevar a cabo las experiencias de recocido (thermal annealing).
- Fig.3** Efecto del calentamiento sobre la distribución de AsV y AsIII formado por la desintegración beta en GeO_2 .
 ⊙ a 210°C
 ⊠ a 300°C
 △ a 300°C en atmósfera de nitrógeno.
- Fig.4** Efecto del calentamiento sobre la distribución de AsV y AsIII formado por la reacción $\text{Se}^{76}(\text{n,p})\text{As}^{76}$ en SeO_2 .
- Fig.5** Efecto del calentamiento sobre la distribución de AsV y AsIII formado por la reacción $\text{Se}^{76}(\text{n,p})\text{As}^{76}$ en SeO_3Na_2 .
- Fig.6** Relación de AsV producido por transformaciones nucleares en varios compuestos inorgánicos, relacionada con la cantidad de oxígeno en la molécula del compuesto irradiado.

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar muy especialmente mi sincero agradecimiento al Profesor Dr. A.H.W. Aten Junior, quien guió con gran entusiasmo este trabajo y cuyas interesantes sugerencias fueron de verdadero valor e importancia. Agradézcole también muchas horas de su precioso tiempo que sacrificó conmigo en la discusión y preparación de este trabajo. La presencia en este Instituto (I.K.O.) de un grupo competente de Radioquímica que trabaja bajo su dirección ha sido una de las circunstancias que ha permitido realizar esta tesis en un clima de cordialidad y verdadero ambiente científico.

Quiero expresar mi gratitud a la Dra. Josefina Rodríguez quien ha estimulado con mucho entusiasmo mi trabajo y corregido el texto del mismo. Sus sugerencias han sido provechosas y muy interesantes.

Se agradecen también algunas discusiones con el Dr. J. Flegenheimer, Ing. M. Vlatković, Drs. G.K. Koch y Dr. L. Lindner.

Se dan las gracias al grupo del Sincrociclotrón de Amsterdam por las numerosas irradiaciones efectuadas en el mismo.

Quiero manifestar mi reconocimiento al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas por una beca otorgada que hizo posible la realización de este trabajo y a la Comisión Nacional de la Energía Atómica (Argentina) por permitirme ausentarse de la misma durante cierto tiempo.

Finalmente deseo expresar mi gratitud al Curatorium del Instituto de Investigaciones Nucleares de Amsterdam (I.K.O.) por permitirme tomar parte en su programa de investigaciones. Su generosa hospitalidad hizo posible mi estadía en Holanda muy agradable y provechosa.

BIBLIOGRAFIA

- 1A58 A.H.W.Aten Jr., M.J.Beers and D.C.de Groot, J.Inorg. Nucl.Chem. 5, 159, (1958).
- 2A58 A.H.W.Aten Jr., P.A.Schenck and H.Ohm, J.Inorg.Nucl. Chem. 5, 161, (1958).
- 3A50 A.H.W.Aten Jr. and J.B.M.van Berkum, J.Am.Chem.Soc. 72, 3273, (1950).
- 4A35 O.d'Agostino, Gazz.Chim.ital. 65, 1071, (1935).
- 5A35 E.Amaldi, O.d'Agostino, E.Fermi, B.Pontecorvo, F.Rosetti, E.Segré, Proc.Roy Soc.(London) A149, 522, (1935).
- 6A57 A.H.W.Aten Jr., G.K.Koch, G.A.Wesselink and A.M.de Roos, J.Am.Chem.Soc. 79, 63, (1957).
- 7A59 A.H.W.Aten Jr., Louvain Conference, 1959.
- 8A52 A.H.W.Aten Jr., H.van der Straaten and P.C.Riesebos, Science 115, 267, (1952).
- 9A42 A.H.W.Aten Jr., Rec. 61, 467, (1942).
- 10A47 A.H.W.Aten Jr., Phys.Rev. 71, 641, (1947).
- 11A58 F.Alsina Fuerte and O.M.Gamba, Second Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, P/1584, (1958).
- 12A60 A.H.W.Aten Jr., Comunicación personal.
-
- 1B51 J.W.Barnes and W.H.Burgus, Radioactivity Applied to Chemistry, Wahl and Bonner (1951), 263.
- 2B50 W.H.Burgus and J.Kennedy, J.Chem.Phys. 18, 97, (1950).
- 3B57 J.R.Bolton and K.McCallum, Can.J.Chem. 35, 761, (1957).
- 4B52 G.Boyd, J.W.Cobble and S.Wexler, J.Am.Chem.Soc. 74, 237, (1952).
- 5B52 J.Borland, A.J.Mackenzie and W.Hill, Ind.Eng.Chem. 44, 2726, (1952).
- 6B51 W.H.Burgus and T.H.Davies, The fission Products, Book 1, 209, McCraw-Hill Book Company Inc. (1951).
- 7B48 W.H.Burgus, T.H.Davies, et.al., J.chim.phys. 45, 165, (1948).
- 8B53 G.A.Bartholomew and B.B.Kinsey, Can.J.Phys. 31, 1025, (1953).

- 1C52 J.W.Cobble and G.Boyd, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 1282, (1952).
- 2C59 I.G.Campbell, *J. chim. phys.*, 480, 1959.
- 3C59 I.G.Campbell, *J. chim. phys.*, 665, 1959.
- 4C52 R.Clearly, V.Hamill and R.R.Williams Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 74, 4675, (1952).
- 5C55 T.A.Carlson and V.S.Koski, *J. Chem. Phys.* 23, 1596, (1955).
- 6C57 P.K.Conn and R.E.Hein, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 60, (1957).
- 7C49 U.Creatto and A.G.Maddock, *J. Chem. Soc. (London) Suppl. Issue N°2*, 351, (1949).
- 1Ch52 J.C.V.Chien and J.E.Villard, *J. Am. Chem. Soc.* 75, 6213, (1952).
- 1E53 R.E.Edwards and J.M.Day, *J. Chem. Phys.* 21, 1554, (1953).
- 1F49 L.Friedman and W.F.Libby, *J. Chem. Phys.* 17, 647, (1949).
- 2F52 M.S.Fox and W.F.Libby, *J. Chem. Phys.* 20, 487, (1952).
- 3F54 L.M.Fishman and G.Harbottle, *J. Chem. Phys.* 22, 1088, (1954).
- 4F52 J.G.A.Piskell, W.A.Delong and W.F.Oliver, *Can. J. Chem.* 30, 9, (1952).
- 1G51 S.Goldhaber, R.S.H.Chiang and J.E.Villard, *J. Am. Chem. Soc.* 73, 2271, (1951).
- 2G52 S.Goldhaber and J.E.Villard, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 318, (1952).
- 3G57 A.A.Gordus and J.E.Villard, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 4609, (1957).
- 4G51 H.Gest and R.E.Edwards, *The Fission Products, Book 3*, 1447, McGraw-Hill Book Company Inc. (1951).
- 5G49 J.H.Green and A.G.Maddock, *Nature* 164, 788, (1949).
- 6G53 J.H.Green, G.Harbottle and A.G.Maddock, *Trans. Far. Soc.* 49, 1413, (1953).
- 7G58 Gmelin, *Handbuch der Anorganischen Chemie. N°45, Germanium. Erg. Bd 8* (1958).

- 1H53 J.F.Horning and J.E.Willard, *J.Am.Chem.Soc.* 75, 461, (1953).
- 2H52 W.H.Hamill and J.A.Joung, *J.Chem.Phys.* 20, 888, (1952).
- 3H57 M.Haissinsky, "La Chimie nucléaire et ses applications", Masson et Cie Editeurs, Paris-1957.
- 4H60 G.Harbottle, *J.Am.Chem.Soc.* 82, 805, (1960).
- 5H58 D.Hall, *J.Inorg.Nucl.Chem* 6, 3, (1958).
- 6H54 G.Harbottle, *J.Chem.Phys.* 22, 1083, (1954).
- 7H58 G.Harbottle and N.Sutin, *J.Phys.Chem.* 62, 1344, (1958).
- 8H59 G.Harbottle and N.Sutin, "Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry" 1, 267, (1959).
- 9H52 W.Herr, *Z.Naturforschung* 76, 56, (1952).
- 1I56 N.Ivanoff and M.Haissinsky, *J.chim.phys.* 53, 400, (1956).
- 1J58 J.Jach and G.Harbottle, *Trans.Fad.Soc.* 54, 424, (1958).
- 1K52 F.J.Keneshea Jr. and M.Kahn, *J.Am.Chem.Soc.* 74, 5254, (1952).
- 2K49 W.Koski, *J.Am.Chem.Soc.*, 71, 4042, (1949).
- 3K59 H.Kawahara and G.Harbottle, *J.Inorg.Nucl.Chem.* 9, 240, (1959).
- 1L47 W.F.Libby, *J.Am.Chem.Soc.*, 69, 2523, (1947).
- 2L52 G.Levy and J.E.Willard, *J.Am.Chem.Soc.* 74, 6161, (1952).
- 3L41 W.F.Libby, *Science* 93, 283, (1941).
- 4L40 W.F.Libby, *J.Am.Chem.Soc.* 62, 1930, (1940).
- 5L58 L.Lindner, Tesis de la Universidad de Amsterdam, (1958).
- 6L39 G.In and S.Sugden, *J.Chem.Soc.*, 1273, (1939).
- 1M50 J.M.Miller, J.W.Gryder and R.W.Dodson, *J.Chem.Phys.* 18,
2M57 M.Milman, *J.Am.Chem.Soc.* 79, 5581, (1957).
- 3M50 J.M.Miller and R.W.Dodson, *J.Chem.Phys.* 18, 865, (1950).
- 4M52 J.L.Magee and E.F.Gurnee, *J.Chem.Phys.* 20, 894, (1952).
- 5M56 A.G.Maddock and M.M.de Maine, *Can.J.Chem.* 34, 441, (1956).
- 6M59 R.A.Mackenzie and K.J.McCallum, *CanJ.Chem.* 37, 993, (1959).

- 7M51 K.J.McCallum and O.G.Holmes, *Can.J.Chem.* 29, 691, (1951).
- 8M56 A.G.Maddock and M.M.de Maine, *Can.J.Chem.* 34, 275, (1956).
- 9M57 M.M.de Maine,A.G.Maddock and K.Ta^ungbol, *Disc.Farad. Soc.* 23, 211, (1957).
- 10M59 A.G.Maddock and J.I.Vargas, *Nature* 184, 1931, (1959).
- 11M51 H.M^uller and E.Broda, *Monatsh.* 82, 48, (1951).
- 12M29 J.W.Mellor, "A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry", Longmans N.Y.1929. Vol.9,137.
- 13M60 A.G.Maddock and H.M^uller, *Tran.Fad.Soc.* 56, 509, (1960).
- 1N58 D.H.Nelson and K.J.McCallum, *Can.J.Chem.* 36, 979,(1958).
- 1R53 F.S.Rowland and W.F.Libby, *J.Chem.Phys.* 21, 1495, (1953).
- 2R50 P.Rothwell and D.Wort, *Proc.Phys.Soc.(London)* A63, 539, (1950).
- 3R50 W.Rieder,E.Broda and J.Erb^er, *Monatsh.Chem.* 81, 657, (1950).
- 1S34 L.Szilard and T.A.Chalmers, *Nature* 134, 462, (1934).
- 2S39 E.Segr^e,R.S.Halford,G.T.Seaborg, *Phys.Rev.* 55, 322, (1939).
- 3S39 H.Suess, *Elektrochem.* 45, 647, (1939).
- 4S39 H.Suess, *Z. physik.Chem.(B)* 45, 297, (1939).
- 5S57 A.H.Snell,P.Pleasanton, *Phys.Rev.* 107, 740, (1957).
- 6S56 F.Seitz and J.S.Koehler, "Solid State Physics", II, 305, (1956).
- 7S57 Ph.A.Sellers,T.R.Sato,H.H.Strain, *J.Inorg.Nucl.Chem.* 5, 31, (1957).
- 8S50 P.S^ue,R.Caillat, *Comptes Rendus*, 230, 1864, (1950).
- 9S59 D.W.Setser,H.Moser and R.Hein, *J.Am.Chem.Soc.* 81, 4162, (1959).
- 10S55 R.D.Smith and A.H.W.Aten Jr., *J.Inorg.Nucl.Chem.* 1, 296, (1955).
- 11S56 G.K.Schweitzer and D.Wilhelm, *J.Inorg.Nucl.Chem.* 3, 1, (1956).

- 12S48 P. Süe, *J.chim.phys.* 45, 177, (1948).
- 13S58 D.Strominger, J.M.Holander and G.T.Seaborg, *Table of Isotopes*, UCRL-1928. (1958).
- 14S50 N.V.Sidgwick, "*Chemical Elements and their Compounds*", Oxford University Press, 1950, 1, 789.
- 1T49 W.D.E.Thomas and D.J.Nicholas, *Nature* 163, 719, (1949).
- 1V39 D.C.de Vault and W.F.Libby, *Phys.Rev.* 55, 322, (1939).
- 2V41 D.C.de Vault and W.F.Libby, *J.Am.Chem.Soc.* 63, 3216, (1941).
- 1W53 J.E.Willard, *Ann.Rev.Nucl.Sc.* 3, 193, (1953).
- 2W50 R.Williams Jr. and W.H.Hamill, *J.Chem.Phys.* 18, 783, (1950).
- 3W52 S.Wexler and T.H.Davies, *J.Chem.Phys.* 20, 1688, (1952).
- 4W50 S.Wexler and T.H.Davies, *J.Chem.Phys.* 18, 376, (1950).
- 5W55 G.N.Walton and I.F.Croall, *J.Inorg.Nucl.Chem.* 1, 149, (1955).
- 6W37 J.N.Wilson and R.G.Dickinson, *J.Am.Chem.Soc.* 59, 1385, (1937).
- 1Y56 P.E.Yankwich, *Can.J.Chem.* 34, 301, (1956).

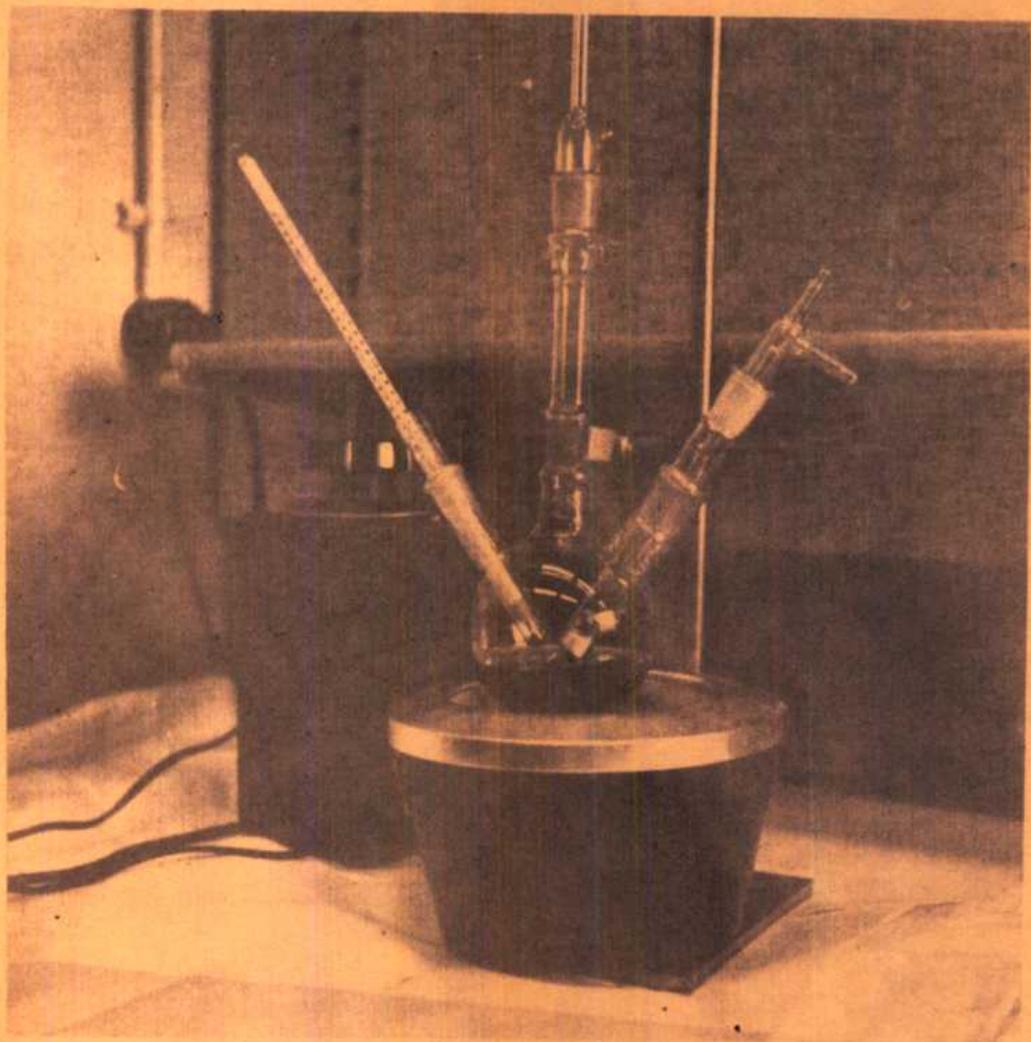
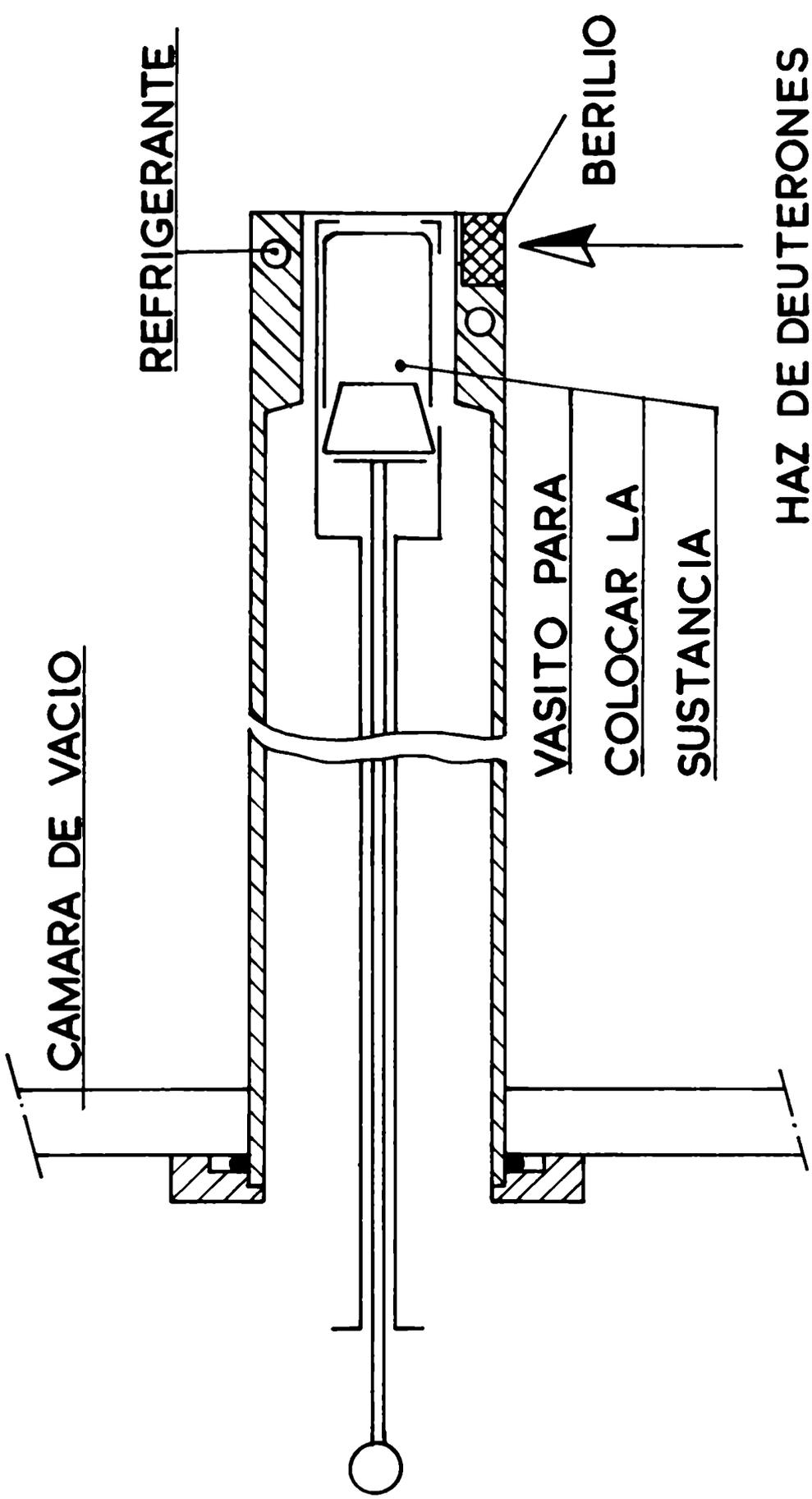


Fig. 2

Fig. 1



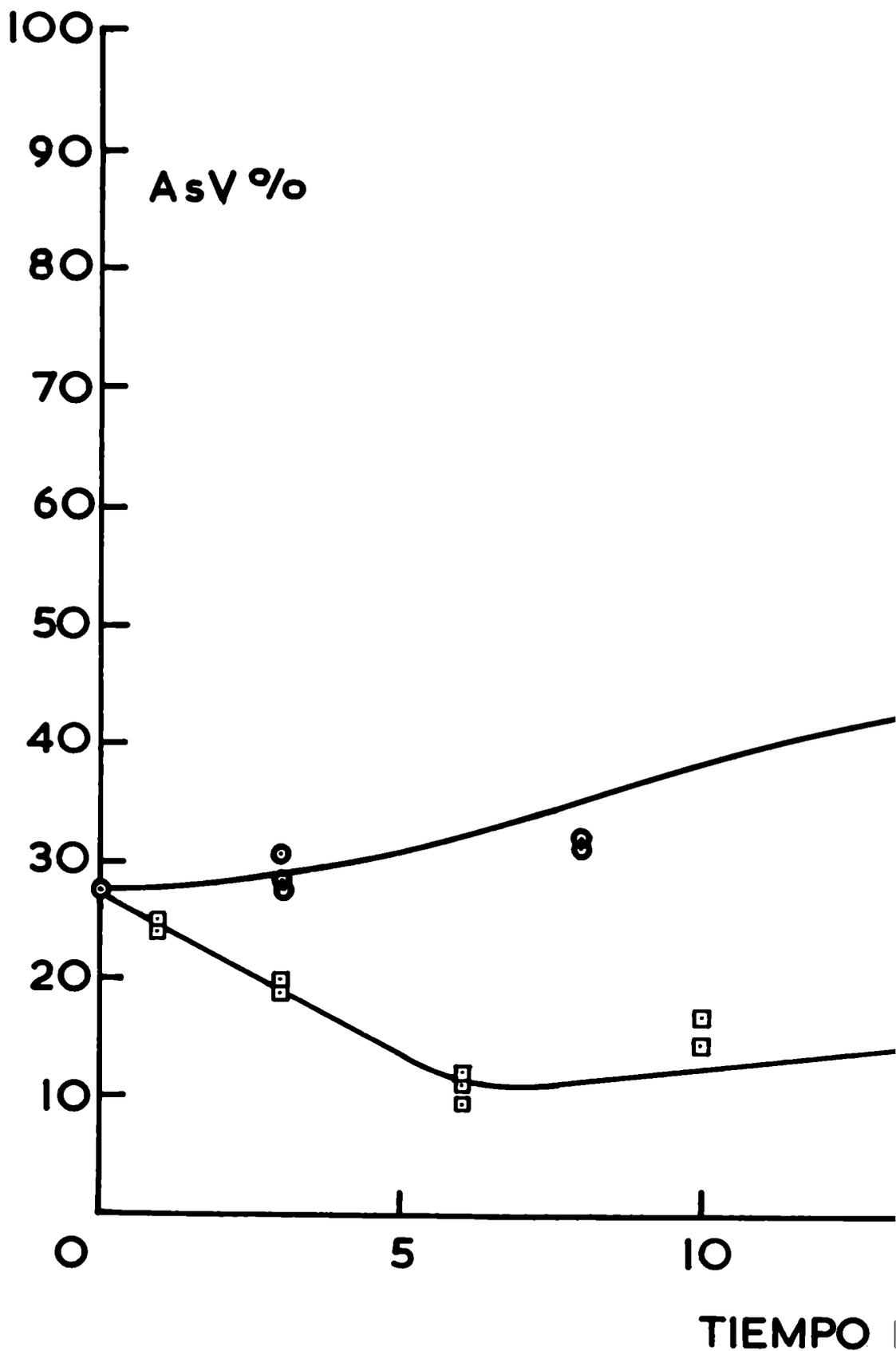
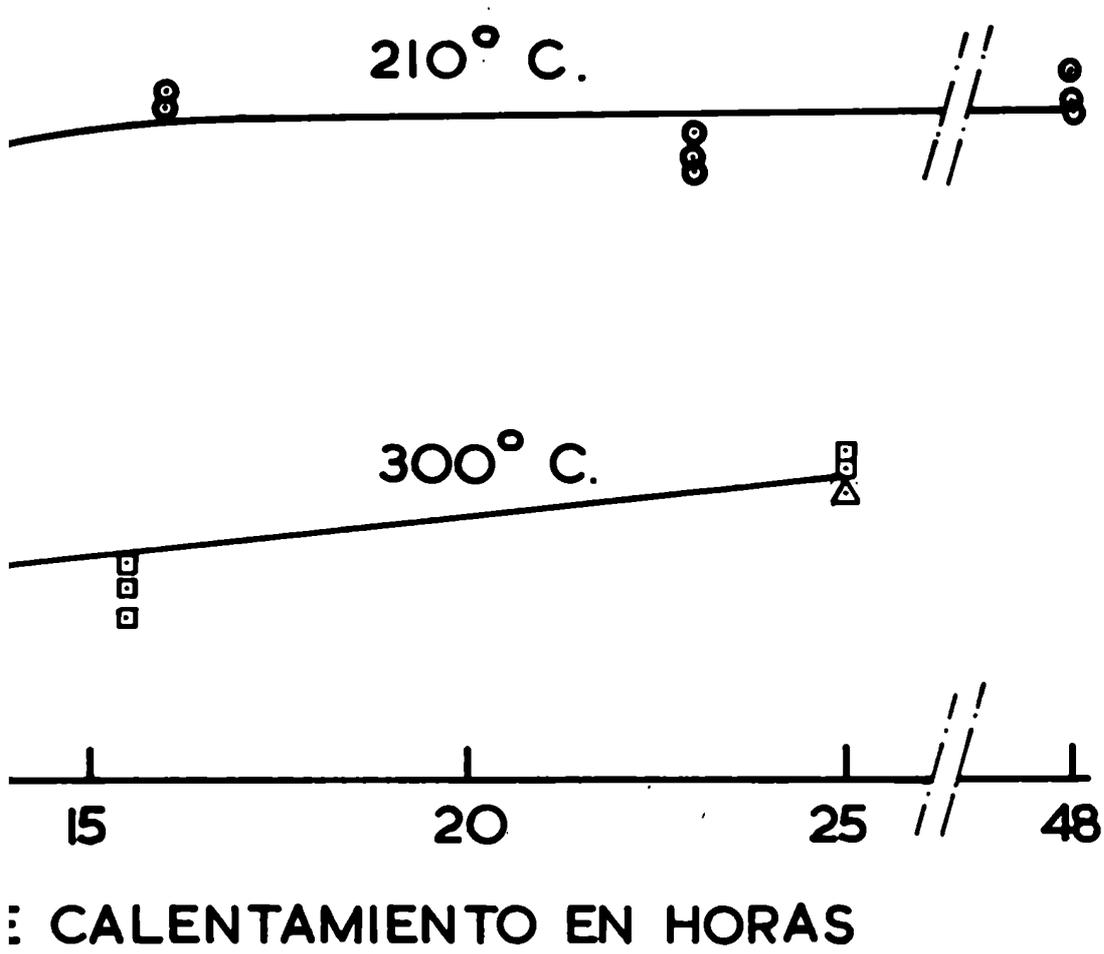
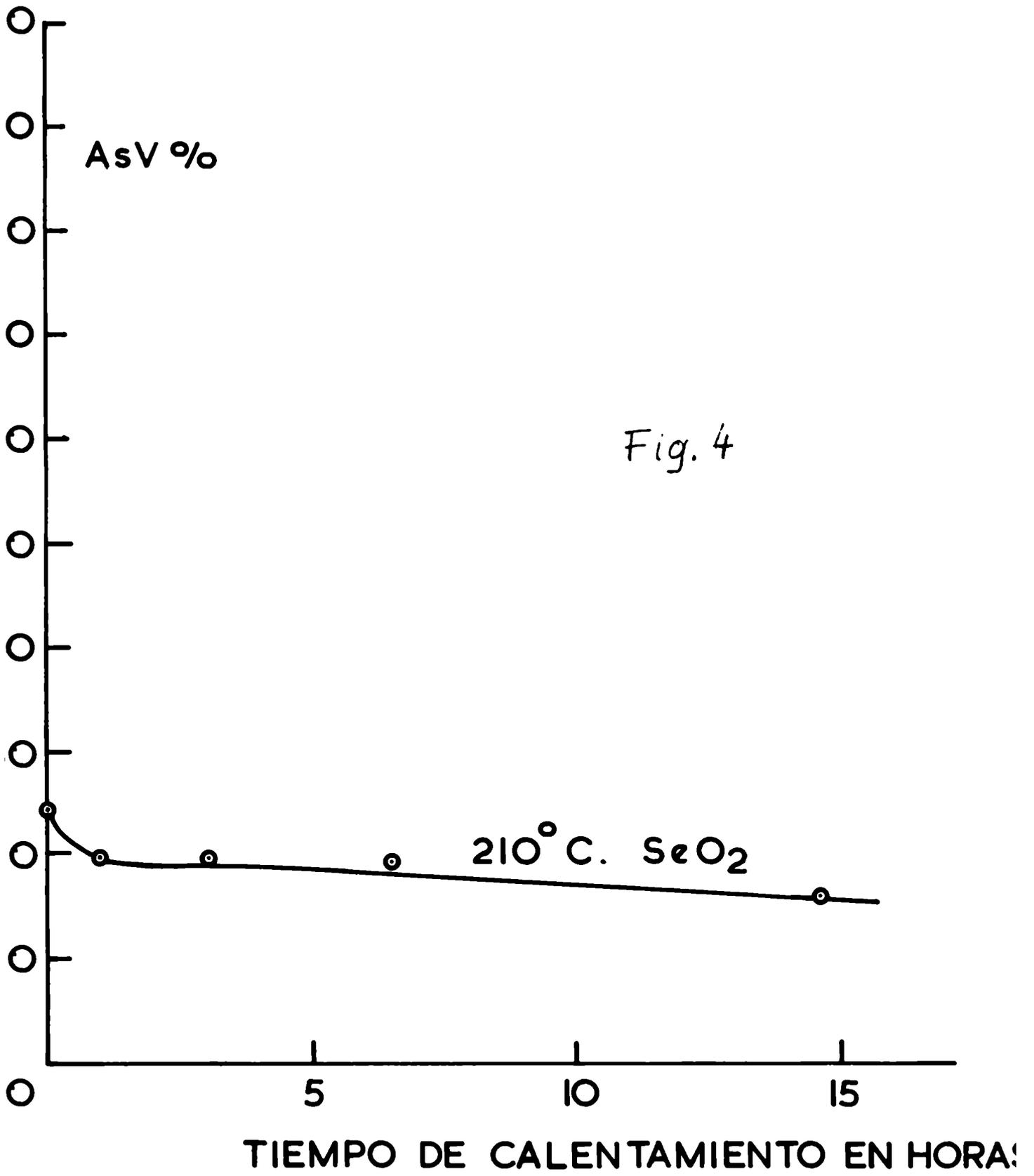


Fig. 3





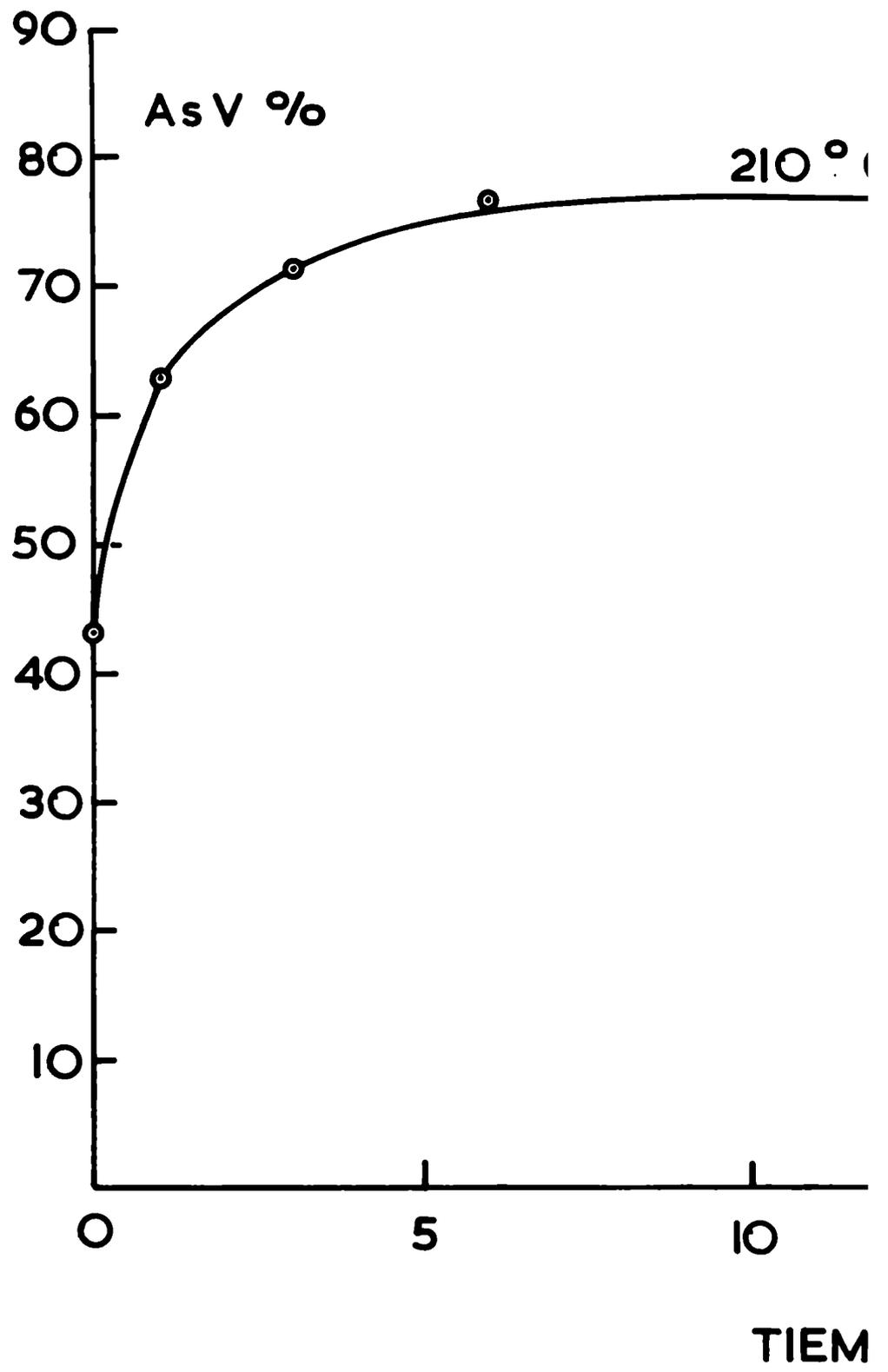
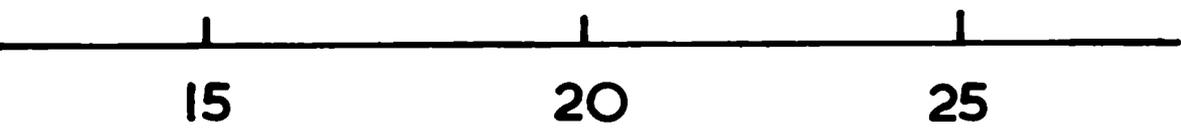




Fig. 5



O DE CALENTAMIENTO EN HORAS

FCVH-BA.
Fig. 6

