

00576

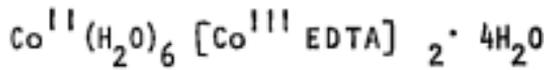
Ref. 1

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



INTERCAMBIO ISOTOPICO EN



EN ESTADO SOLIDO

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

T E S I S
P R E S E N T A D A P O R
MARIA GUADALUPE ALBARRAN SANCHEZ
PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRIA EN CIENCIAS QUIMICAS (CIENCIAS NUCLEARES)
MEXICO, D F. 1980

XQ7/A52i 1980



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Durante el desarrollo de este trabajo conté con la valiosa ayuda de numerosas personas a quienes hago patente en estas líneas mi agradecimiento.

De una forma especial al Dr. Alfred G. Maddock de la Universidad de Cambridge, Inglaterra y a la M. en C. Clelita Archundia del Centro de Estudios Nucleares-UNAM por el asesoramiento y dirección para efectuar esta tesis, que forma parte de uno de los proyectos de investigación que se realiza en el CEN-UNAM.

De la División de Estudios de Postgrado de la Facultad de Química de la UNAM, recibí la colaboración para obtener datos preliminares de infrarrojo y una gráfica termogravimétrica del compuesto de cobalto.

Doy las gracias a la Q.F.B. Guadalupe Crespo y a la Q.F.B. Elizabeth Malcher por su amable ayuda prestada para determinar la humedad existente en el compuesto, utilizando el equipo Karl Fisher de los Laboratorios Cor, S.A. de C.V.

También agradezco al Ffs. Lorenzo Razo y al Ing. Max Sonoza de la Universidad Autónoma Metropolitana, sus indicaciones sobre el manejo del aparato de termogravimetría y el asesoramiento para determinar el número de moléculas de agua de cristalización del compuesto de cobalto deca y tetrahidratado; a la Dra. Silvia Bulbulian del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, por permitirme utilizar el equipo de electroforesis en el laboratorio a su digno cargo para identificar los

dos tipos de cobalto del compuesto de valencia mixta; al Dr. Octavio Cano del Instituto de Física-UNAM, por su ayuda en la obtención de las gráficas de difracción de rayos X de polvos del compuesto cristalino y al Dr. Cyril Ponnampertuma ya que por su intervención se llevó a cabo el análisis elemental del carbono, hidrógeno y nitrógeno del compuesto en estudio, en la Universidad de Maryland.

Asimismo hago patente mi reconocimiento a la Srta. Guadalupe Estrada por mecanografiar esta tesis y al Técnico Académico José Luis Torres por delinear los dibujos aquí incluidos. Así como también a todo el personal del CEN por estimularme para continuar en esta área de investigación.

Con cariño agradezco a mis padres por depositar su confianza en mí.

En esta tesis, se trató de mantener al máximo la nomenclatura original dada por los autores de cada una de las referencias citadas, en especial en el primer capítulo.

En la parte experimental de esta tesis se han utilizado las unidades dadas por la Comisión Internacional de Unidades y Medidas de Radiación (ICRU) para la dosis y la radiactividad, el gray (Gy) que corresponde a 10^2 rad y el Becquerel (Bq) que representa una desintegración por segundo, $1s^{-1}$, con equivalencia aproximada de 2.7×10^{-11} Ci.

I N D I C E

	Pág.
Objetivos del presente estudio.....	1
CAPITULO I. Introducción	
1) Relación entre las reacciones de recocido y las de intercambio isotópico.....	2
2) Indicaciones de reacciones de intercambio a partir de las reacciones de recocido.....	10
3) Intercambio en compuestos de valencia mixta.....	28
4) Consideraciones cinéticas de los procesos de recocido y de intercambio.....	38
CAPITULO II. Parte experimental	
1) Síntesis del compuesto de valencia mixta: $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6 [\text{Co EDTA}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4 [\text{Co EDTA}]_2$ inertes y marcados con ^{60}Co	46
2) Identificación del compuesto de valencia mixta.....	50
3) Estabilidad del compuesto de valencia mixta.....	54
4) Tratamientos aplicados al compuesto de valencia mixta para inducir el intercambio isotópico.....	56
CAPITULO III. Resultados	
1) Síntesis y pureza del compuesto de valencia mixta.....	60
2) Identificación del compuesto de valencia mixta.....	62
3) Estabilidad del compuesto de valencia mixta.....	73

CAPITULO IV. Análisis y discusión de los resultados.....	97
Conclusiones.....	107
Apéndice.....	109
Referencias bibliográficas.....	115

OBJETIVOS DEL PRESENTE ESTUDIO

Este trabajo tiene como objetivos reexaminar y extender la investigación sobre el intercambio isotópico en la molécula $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6 [\text{Co EDTA}]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, uno de los compuestos de la serie de complejos de cobalto estudiados por E. Lazzarini y A. L. Fantola Lazzarini⁽¹⁾, y tratar de determinar qué relación guarda el proceso de intercambio con la descomposición térmica del compuesto así como evaluar el efecto de la radiación ionizante.

CAPITULO I

I N T R O D U C C I O N

1. Relación entre las reacciones de recocido y las de intercambio isotópico.

En la década de los años 1950^(2 , 3) se realizaron muchos estudios sobre los efectos químicos que siguen a una transformación nuclear, como la reacción (n, γ) , producida en el núcleo de los átomos de una especie molecular en un sólido cristalino.

Las transformaciones nucleares pueden producir átomos o iones muy energéticos denominados "calientes", calificativo que está relacionado con la energía cinética elevada que adquieren. El límite inferior de estas energías es alrededor de 1 eV que corresponde sensiblemente al límite inferior de las energías de los enlaces químicos usuales. El límite superior es del orden de 10 eV, ya que a energías mayores las reacciones químicas son muy poco probables^(4). En los eventos (n, γ) frecuentemente se rompe una gran proporción de las moléculas afectadas y los productos radiactivos formados quedan en una forma química más sencilla que la especie original o padre y separable de ella. Sin embargo, si esos cristales irradiados con neutrones se les somete a tratamientos

posteriores como un calentamiento o una irradiación gamma, los productos radiactivos frecuentemente reforman la especie original; estos procesos son conocidos como reacciones de recocido.

El porcentaje de los átomos radiactivos que por análisis se encuentran en la forma química original, se denomina retención (R). Así por ejemplo, cuando cristales de cromato de potasio se irradian con neutrones, al disolverlos en agua se encuentra que el cromo radiactivo formado puede tener diferentes estados de oxidación como Cr^{3+} y Cr^{6+} . Si se representan con un asterisco los productos radiactivos, la retención se expresa como:

$$R = \frac{^* \text{Cr O}_4^{=}}{^* \text{Cr}^{3+} + ^* \text{Cr O}_4^{=}} \times 100$$

El interés que se ha mostrado al estudiar las reacciones de recocido surgió de los intentos por comprender la diferencia entre los efectos inmediatos producidos por una transformación nuclear y los efectos subsecuentes a esa transformación.

Las investigaciones de las reacciones de recocido en sólidos, han conducido a pensar que pueden ser consideradas del tipo de las reacciones de intercambio (5).

Esta idea, que prevalece actualmente, ha evolucionado a partir de los experimentos clásicos de L. Szilard y T. A. Chalmers (6) y los innumerables experimentos sobre los efectos

químicos de las transformaciones nucleares en líquidos o sólidos que al ser irradiados con neutrones, presentaban una considerable fracción de la actividad total en la misma forma química que el compuesto original. Esta actividad probablemente se debía a un proceso secundario que producía la reformación observada.

Para explicar este proceso se han propuesto varios modelos entre los que destaca el denominado "modelo de la zona caliente" debido a G. Harbottle y N. Sutin^(7, 8), en el que aplican conceptos de la física del estado sólido a las reacciones Szilard-Chalmers en sólidos, así como a los procesos de recocido térmico y por radiación.

Uno de los mecanismos que se discuten para explicar el retorno de los átomos radiactivos de retroceso a la forma química original, es a través de las reacciones de intercambio como la siguiente:



en donde $^A X$ es el átomo radiactivo de retroceso y RX es la especie original.

Si se consideran las leyes que gobiernan el intercambio en un sistema homogéneo y se asume que el átomo radiactivo de retroceso $^A X$ puede estar atrapado en medio de un número c de especies vecinas inactivas AX que ocupan sitios idénticos, entonces conforme la reacción de recocido prosigue $^A X$

puede intercambiarse con cualquier especie vecina AX para producir $A^*X + X$, siendo este proceso reversible.

Por otro lado, si se representa por ν la frecuencia del intercambio por grupo y si existe un número n de átomos activos ($*X$) representados por $n(*X)$ que puede intercambiar con un número c de átomos vecinos $n(AX)$, entonces el número de átomos vecinos que han intercambiado será $n(A^*X)$ y el número de átomos que intercambió es $n(X)$. Por lo tanto para conservar el número de átomos activos se tendrán las siguientes igualdades:

$$n(*X) + n(A^*X) = n$$

$$n(X) + n(*X) = n$$

$$n(AX) + n(A^*X) = c \cdot n$$

La frecuencia con la que el proceso de intercambio ocurre a través de toda la muestra es $\nu \nu$, y la rapidez con la que desaparece $*X$ está dada por:

$$-\frac{d n(*X)}{dt} = \nu \nu \frac{n(*X)}{n(X) + n(*X)} - \frac{n(A^*X)}{n(AX) + n(A^*X)}$$

$$-\frac{d n(*X)}{dt} = \nu \nu \frac{c n(n(*X) - n(A^*X))}{c n^2}$$

$$-\frac{d n(*X)}{dt} = \frac{\nu}{c} n(*X) (c + 1) - \nu$$

Integrando esta ecuación con condiciones a la frontera, se obtiene:

$$n(*X) = \frac{cn}{(c+1)} \exp \left[\frac{-(c+1)}{c} vt \right] + \frac{n}{c+1}$$

Esta expresión se puede reducir a :

$$n(*X) - n(*X_{\infty}) = c \cdot n(*X_{\infty}) \cdot \exp \left[\frac{-(c+1)}{c} vt \right]$$

donde el subíndice ∞ se refiere a un tiempo infinito,

Expresado como retención se tiene:

$$\frac{R_{\infty} - R_t}{1 - R_{\infty}} = c \exp \left[\frac{-(c+1)}{c} vt \right]$$

Esta ecuación predice que la gráfica del logaritmo de

ΔR vs. el tiempo t debe dar una línea recta. También se puede ver que la retención nunca será 100% sino solamente $\frac{c}{c+1}$.

Se sabe que las reacciones de intercambio en solución invariablemente son reacciones de primer orden⁽²⁾, de tal manera que si se representa por f la fracción que aún no ha sufrido el intercambio en un tiempo t , entonces:

$$f = e^{-Kt}$$

si $[A]$ y $[B]$ son las concentraciones de las especies que intercambian K , se puede expresar por:

$$K = k \cdot [A]^a [B]^b$$

donde a y b podrán tener valores de 0 a 1 por lo tanto:

$$K = v \exp \left[- \frac{E}{RT} \right]$$

donde E representa la energía de activación, T la temperatura y v la frecuencia y R la constante de los gases.

Por lo tanto una gráfica de $\log f$ vs. t es lineal.

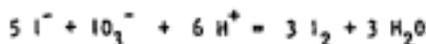
Las reacciones de recocido presentan un comportamiento diferente si se grafica $\log f$ vs t , ya que siempre da una línea convexa al eje del tiempo, en tiempos prolongados. Sin embargo, la concentración de los átomos radiactivos es tan pequeña que parece inevitable una reacción de primer orden, ya sea que reaccionen con la especie original o con los fragmentos producidos por el evento nuclear. Esta clase de comportamiento puede explicarse si se supone que está involucrada una distribución continua de energías de activación para la reacción de primer orden.

No obstante las diferencias aparentes entre las reacciones de recocido y las de intercambio, S. Kaucić y M. Vlatković (9)

en 1963 realizaron un experimento fundamental para probar la validez del modelo de intercambio. Para ello simularon el sistema de $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ irradiado con neutrones térmicos, al cristalizar una mezcla de $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ con una cantidad imponderable de ^{131}I en forma de I^- libre de portador, a un pH lo suficientemente alto para evitar un intercambio apreciable durante la cristalización. Este tipo de procedimiento generalmente se conoce como "dopado" por cocrystalización.

Realizaron experimentos de recocido térmico del ^{128}I producido en muestras de $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ irradiado con neutrones e investigaron la posibilidad del intercambio entre IO_3^- y (I^-, I_2) al calentar el sistema dopado. En el primer caso encontraron un aumento de la retención al aumentar la temperatura de calentamiento y en el segundo hallaron un aumento de la actividad en el yodato al incrementar la temperatura.

Este último hecho hizo pensar en la posibilidad de un intercambio del yodo entre el menor y el mayor estado de oxidación, mediante un mecanismo de reacción reversible entre los iones yoduro y yodato de manera similar a la conocida reacción entre ellos:



Considerándose más probable esta reacción que el reemplazo directo de los átomos de yodo, ya que el agua de cristalización podría proporcionar los iones H^+ necesarios.

La cinética del proceso en el sistema simulado $Ca(IO_3)_2$ - ^{131}I se encontró ser, de manera formal, muy similar a la cinética de recocido del $Ca(IO_3)_2$ irradiado con neutrones. Estos resultados muestran que las reacciones de intercambio pueden explicar, hasta cierto punto, las reacciones de recocido.

2. Indicaciones de reacciones de intercambio a partir de las reacciones de recocido.

Muchas publicaciones aparecieron después del trabajo de Kaucić y Vlatković relativas a la posibilidad de que las reacciones de intercambio isotópico puedan participar fundamentalmente en los procesos de retorno de los átomos de retroceso a su forma química original o reacciones de recocido. Para ello, se utilizaron sistemas "simulados" obtenidos por dopado o por la implantación de iones.

A continuación se discutirán algunos de estos trabajos en los que sobresalen los efectos de la temperatura y de la radiación ionizante, la cinética involucrada y la estereoespecificidad, entre otras características de los procesos.

Por lo que respecta a los sistemas por dopado, D. J. Apers y colaboradores⁽¹⁰⁾ estudiaron el recocido térmico del sistema $K_2CrO_4 - {}^{51}Cr^{3+}$ y por métodos químicos encontraron que un cierto porcentaje de la actividad del ${}^{51}Cr$ aparecía en la forma de CrO_4^{2-} . Este porcentaje aumentaba conforme se incrementaba el tiempo de calentamiento, comportamiento cinético similar al del recocido térmico obtenido en el estudio del proceso Szilard - Chalmers en K_2CrO_4 . Por lo tanto, consideraron posible que un mecanismo como el de "recocido por transferencia" contribuyera al proceso global que daba por resultado la incorporación (transferencia) del trazador

radiactivo en la matriz original a pesar de sus diferentes estados de oxidación. Este mecanismo podría ser del tipo de intercambio isotópico.

C.H. Collins y colaboradores⁽¹¹⁾ hicieron resaltar la diferente estructura que se obtiene de un mismo compuesto cuando se dopa y cuando se irradia con neutrones. En el primer caso las "impurezas" ($^{51}\text{Cr}^{III}$) se introducen deliberadamente al cristal, mientras que en el segundo caso las "impurezas" ($^{51}\text{Cr}^{II}$ ó menor valencia) se forman durante la irradiación con neutrones que provoca, además, daños en la red. Para dilucidar si el recocido por transferencia podía explicar la totalidad ó sólo parte del recocido térmico observado en los estudios de átomos calientes, investigaron las cinéticas del recocido térmico en el K_2CrO_4 : a) irradiado con neutrones; b) dopado con Cr (III) e irradiado con neutrones; c) dopado con ^{51}Cr (III); d) dopado con ^{51}Cr (III) con tratamiento posterior de 3 Mrad de radiación gamma. Las formas de las isothermas del recocido fueron semejantes, lo que sugiere que las cinéticas pueden estar gobernadas por uno o varios procesos similares que expliquen la oxidación del Cr II ó III a Cr VI, como podrían ser la pérdida de especies nucleofílicas (O^{\ominus} ó e^-) inducida térmicamente, la ganancia de una especie deficiente en electrones (O ó O_2) o la transferencia de un electrón desde un agujero (CrO_4^{\ominus}).

A. V. Bellido y D. R. Miles⁽¹²⁾ estudiaron el recocido por transferencia en el KIO_3 y el $\text{NaIO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dopados con $^{131}\text{I}^-$, en

los que el fenómeno de transferencia ocurre mediante un mecanismo electrónico iniciado por un tratamiento por irradiación y puede continuar por una etapa de calentamiento mediante reacciones electrónicas y térmicas. Así la red excitada por la irradiación o el calentamiento puede ser desexcitada por 2 ó más procesos térmicos y sus energías de activación gobiernan la magnitud de la conversión del $^{131}\text{I}^-$ a $^{131}\text{I}\text{O}_3^-$.

La transferencia por recocido en los sistemas de CsClO_4 y CsIO_4 dopados con $^{131}\text{I}^-$ fue estudiada por S. Khorana y D. R. Wiles⁽¹³⁾. Mediante un recocido isotérmico a 150°C el $^{131}\text{I}^-$ se convirtió en $^{131}\text{I}\text{O}_3^-$ en el CsIO_4 , mientras que en el CsClO_4 se produjo $^{131}\text{I}\text{O}_3^-$ y $^{131}\text{I}\text{O}_4^-$. Los autores proponen la interpretación de sus resultados mediante un modelo de intercambio isotópico que involucra un intercambio químico, en una sola etapa, entre el átomo dopante y los de la red que puede ocurrir a partir de un estado excitado del dopante producido por una interacción inicial con una trampa de electrones o por otro tipo de defectos. También consideran probable la aplicación del modelo de oxidación por etapas que lleva consigo la movilidad de trampas de electrones que actúan como agentes oxidantes.

S. Khorana y D. R. Wiles⁽¹⁴⁾ también estudiaron los efectos causados por la temperatura, la radiación gamma y la luz ultravioleta en cristales de K_2SO_4 , KIO_3 y KNO_3 dopados con $^{51}\text{Cr}^{3+}$.

Observaron que la conversión térmica del Cr^{3+} a CrO_4^{m} ocurría en el KNO_3 y el KIO_3 pero no en el K_2SO_4 . Sin embargo, la conversión ocurría en todos los casos cuando, previamente al tratamiento térmico, los cristales se irradiaron con luz ultravioleta (1850 Å) ó radiación gamma (1 Mrad). En experimentos paralelos doparon doblemente cristales de K_2SO_4 con $^{51}\text{Cr}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$ y $^{51}\text{Cr}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$, constatando que el porcentaje de conversión del $^{51}\text{Cr}^{3+}$ era mayor en el primer caso y disminuía en el segundo al ser comparado con la conversión obtenida en el sistema $\text{K}_2\text{SO}_4 - ^{51}\text{Cr}^{3+}$. Por estos hechos, los autores presumen que puede existir una reacción de transferencia de electrones causada en el momento de la irradiación, mientras que la etapa térmica puede ser debido a un movimiento de un ion o un átomo. La transferencia de electrones, que puede variar de una substancia a otra, indica que debe haber primero una excitación de la red para dar lugar a un agujero y a un electrón atrapado. El agujero evidentemente debe ser móvil y causar la oxidación del átomo dopante, el cual reaccionará posteriormente en la etapa térmica.

B. Mahieu y colaboradores⁽¹⁵⁾ en un estudio comparativo de la retención térmica en el $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ irradiado con neutrones y dopado con ^{51}Cr (III), observaron en ambos casos un aumento gradual del porcentaje de la actividad en el cromato que adscribieron a varias reacciones sucesivas a partir de 110°C. Consideran que el aumento de la retención al recocer los cristales puede ser debido, al menos parcialmente, a un intercambio o transferencia en el estado sólido que requiere una difusión mínima de masas, ya que es imposible concebir

que los átomos de Cr se muevan libremente para tomar el lugar de otros. Una posible solución es considerar una redistribución de los enlaces químicos que unen a los átomos de O y Cr, ya que este rearrreglo favorece el rendimiento del cromato radiactivo a causa de la gran diferencia en concentración entre las especies Cr(III) y Cr(VI). Además, también podrían explicarse así las formas poliméricas observadas por otros autores como P. Gutlich y colaboradores ⁽¹⁶⁾ que separaron complejos mono y polinucleares de ^{51}Cr (III) por resina de intercambio catiónico de una solución acuosa de cristales de K_2CrO_4 irradiados con neutrones.

Para una mejor valoración de la importancia del recocido de los átomos dopantes y de los de retroceso, C. H. Collins y colaboradores ⁽¹⁷⁾ compararon los datos obtenidos del recocido térmico de los átomos dopantes ^{51}Cr (III) y de átomos ^{51}Cr de retroceso en muestras casi idénticas de cristales de K_2CrO_4 dopado con ^{51}Cr (III). El porcentaje de retención fue medido isotérmicamente a 0, 104 y 186°C. Observaron que, en general, la retención se incrementa con la temperatura y el tiempo de calentamiento para los dos tipos de átomos, pero que difieren en la rapidez del proceso hasta ser similares a la mayor temperatura. Con base en estos datos las hipótesis más importantes son que el mecanismo del recocido de los átomos dopantes y de los átomos de retroceso son básicamente los mismos para procesos medidos arriba de 150°C y que las reacciones de recocido están controladas cinéticamente por la población de defectos y/o las propiedades de

transporte intrínsecas de los cristales al tiempo de recocido.

El efecto de la radiación gamma sobre cristales de K_2CrO_4 , K_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$ y $(NH_4)_2CrO_4$ dopados con $^{51}Cr(III)$ fue estudiado por M. I. Stamouli⁽¹⁸⁾. Un recocido por radiación gamma de hasta 10 Mrad produjo rendimientos variables de $^{51}Cr(VI)$, especies monoméricas y dímero-polímero de $^{51}Cr(III)$ dependiendo de la temperatura de irradiación. Es probable que la combinación de procesos que comprenden electrones, agujeros y reacciones de transferencia de oxígeno producidos por la radiación gamma, conduzca a la oxidación por etapas de los átomos dopantes de $^{51}Cr(III)$.

En una extensión del estudio anterior, M. I. Stamouli⁽¹⁹⁾ comparó las isócronas de recocido térmico obtenidas de cristales de $(NH_4)_2CrO_4$ dopados con $^{51}Cr(III)$ que habían recibido 0.1 y 1.5 Mrad de radiación gamma con las no irradiadas. En general, las curvas son del mismo tipo pudiéndose observar una disminución de las especies dímero-polímero, alrededor de los 60°C, mientras que los rendimientos de las especies monomérica y $^{51}Cr(VI)$ aumentaban. Estos datos presentan similitud con los obtenidos en el $(NH_4)_2CrO_4$ irradiado con neutrones. Por lo anterior, el autor asume que en las muestras dopadas con ^{51}Cr y las irradiadas con neutrones, el incremento del rendimiento en $^{51}Cr(VI)$ se realiza a expensas de las especies formadoras del monómero. Asimismo, indica que estas reacciones se pueden presentar a temperaturas menores que las previamente citadas^(15, 17).

Un estudio de transferencia en sistemas con dopado no isotópico se realizó por T. G. Ladrielle y colaboradores⁽²⁰⁾ en

crisales de $MnSO_4 \cdot H_2O$ y $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ dopados con $^{51}Cr(III)$, con la finalidad de combinar los efectos inducidos por radiación gamma con el recocido térmico y poder distinguir la influencia de los defectos y del rearreglo de los enlaces químicos en las reacciones de transferencia del $Cr(III)$ a $Cr(VI)$. Los resultados más importantes se refieren a la relación directa entre el aumento de $Cr(VI)$ y el número de moléculas de agua de hidratación, así como a la eliminación durante el calentamiento de los defectos producidos por la radiación gamma en esas moléculas de agua.

V. Ramshesh ⁽²¹⁾ estudió el intercambio en estado sólido en $Al(acac)_3$, $Cr(acac)_3$ y $Mn(acac)_3$ dopados con $^{57}Co^{2+}$; $Cr(acac)_3$ y $Co(acac)_3$ dopados con $^{51}Cr^{3+}$; cloruro de trisdipiridilo de $Ni(II)$ hexahidratado dopado con $^{57}Co^{2+}$ y el comportamiento del retroceso del ^{58}Co generado en el complejo de Ni por una reacción (n, p) . Como conclusión general se indica que el intercambio en estado sólido corresponde a los datos de recocido, lo que fundamenta el punto de vista de que el mecanismo es el mismo en ambos casos. Sin embargo, hay que tener muy presente la no identidad de los iones metálicos dopantes y las especies originalmente producidos por el evento nuclear.

I. Galnar y A. Ponta ⁽²²⁾ reinvestigaron la "transferencia térmica" o intercambio del $Cr(III)$ en crisales de $Cr(acac)_3$ dopados con diversas especies, iónicas y deficientes de ligandos, del ^{51}Cr para determinar la contribución de los procesos de intercambio en el recocido térmico del quelato irradiado con neutrones. De los resultados $\Delta(acac)$ = acetil acetato.

dos obtenidos hacen resaltar el considerable intercambio que se inicia a 75°C en el compuesto padre y a 40°C en las especies deficientes en ligandos, así como las pseudo mesetas independientes de la temperatura que se observan en ambos casos. Una comparación de la conducta térmica de los cristales de $\text{Cr}(\text{ac ac})_3$ dopados con las especies ^{51}Cr y los mismos cristales irradiados con neutrones revelaron algunas similitudes cualitativas tales como formas parecidas de las isotermas y las isócronas, pseudo mesetas dependientes de la temperatura y cinéticas similares. Por lo que respecta al intercambio inducido por la radiación gamma en los cristales de $\text{Cr}(\text{ac ac})_3$ dopados con especies de ^{51}Cr , se encontró un importante grado de intercambio en las especies deficientes en acetil-acetona no así en el compuesto padre, lo cual señala un probable mecanismo mediante especies deficientes en ligandos.

E. Lazzarini y colaboradores^(23,24) estudiaron las reacciones de sustitución en los sistemas dopados no isotópicos $^{51}\text{Cr}^{3+}/\text{Co}(\text{oxinato})_3$ y $^{60}\text{Co}^{2+}/\text{Cr}(\text{oxinato})_3$. Los resultados muestran que las reacciones de sustitución entre los iones metálicos coordinados y los átomos dopantes son posibles en estado sólido, si la diferencia en radios iónicos no es mayor que 0.1 Å y si los metales forman complejos de la misma clase. Estas reacciones de sustitución son dependientes de la naturaleza de la atmósfera en que la muestra se calienta, particularmente la sustitución es mayor en aire y CO_2 que en argón y en vacío. En cambio en los sistemas isotópicos $^{51}\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}(\text{oxinato})_3$ y $^{60}\text{Co}^{2+}/\text{Co}(\text{oxinato})_3$ el intercambio no se ve afectado cuando las muestras se calientan en aire o en vacío.

S. Sen Gupta ⁽²⁵⁾ encontró que la rapidez del intercambio isotópico en el $[\text{Co}(\text{dipiridilo})_3 \text{Cl O}_4] \cdot 3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dopado con $^{58}\text{Co}^{2+}$ se veía acelerada en presencia de donadores de electrones como Fe^{2+} y Co^{3+} y retardada con aceptores de electrones como Fe^{3+} y Ce^{4+} . Este efecto se explicó con base en el modelo de trampas de electrones a profundidades variables.

J. Shankar y S. Sen Gupta ⁽²⁶⁾ compararon la cinética del recocido térmico en cristales de $\text{Na}[\text{Co H EDTA NO}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ con la del intercambio isotópico en esos cristales dopados con $^{58}\text{Co}^{2+}$ y determinaron para el primer caso 3 componentes de primer orden y sólo 2 para el intercambio. Asimismo, encontraron que la rapidez del intercambio es mayor que la del recocido, debido a la creación de trampas profundas y agujeros que resultan de la irradiación con neutrones.

S. Khorena y Anar Nath ⁽²⁷⁾ estudiaron el recocido térmico de las sales sódicas de los aniones $[\text{Co}^{II} \text{ EDTA}]^-$, $[\text{Co}^{III} \text{ EDTA}]^-$ y $[\text{Ni}^{II} \text{ EDTA}]^-$ irradiadas con neutrones y el intercambio en estos mismos sistemas dopados con $^{60}\text{Co}^{2+}$. Estos quelatos se seleccionaron por su gran estabilidad a los daños por radiación y por tener esencialmente la misma configuración estereoquímica. Los resultados más interesantes mostraron que el intercambio y el recocido térmico se desarrollaron en los 3 quelatos en forma similar. También encontraron que el intercambio no causa una redistribución de los electrones de valencia alrededor del átomo central, ya que el intercambio del Co^{2+} en $\text{Na}[\text{Co}^{III} \text{ EDTA}]$ produjo $[\text{Co}^{III} \text{ EDTA}]^-$ y no $[\text{Co}^{II} \text{ EDTA}]^-$ y en forma similar, el intercambio entre Co^{2+} y $\text{Na}_2[\text{Co}^{II} \text{ EDTA}]$ sólo formó $[\text{Co}^{II} \text{ EDTA}]^-$ y no $[\text{Co}^{III} \text{ EDTA}]^-$.

S. P. Vaish (28) informó de sus estudios sobre el recocido térmico en el complejo $\text{Co}(\alpha\text{-fenantrolina})_3 \text{ClO}_4$ después de una reacción (n, γ) y el intercambio isotópico térmico en ese mismo complejo dopado con $^{58}\text{Co}^{2+}$. Las observaciones más importantes se refieren a la similitud de los 2 procesos variando únicamente en la rapidez, siendo mayor la del intercambio. Asimismo, informa sobre el hecho de que el complejo en estudio al estar dihidratado acelera tanto el intercambio como el recocido. Los resultados se interpretan con base en el modelo de intercambio isotópico de donadores de electrones a profundidades variables propuesto por A. Nath (29).

K. S. Venkateswarlu y K. Kishore (30) compararon el comportamiento del recocido térmico del daño por radiación en muestras de $\text{K}[\text{Co}(\text{glicina})_2(\text{NO}_2)_2]$ y $\text{Na}[\text{CoEDTA}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ con el intercambio isotópico en estado sólido en esos mismos compuestos dopados con $^{60}\text{Co}^{2+}$. Las tendencias generales observadas indican que al igual que el recocido térmico después de una activación con neutrones, el intercambio isotópico en el material dopado es más rápido en presencia de aire que en vacío y también que los valores alcanzados en la meseta son superiores en las muestras tratadas en aire. El efecto del oxígeno ha sido interpretado (30, 31, 32) en base a la formación de productos de adición de los gases ambientales y los quelatos de $\text{Co}(\text{III})$, para formar especies binucleares mediante puentes de oxígeno como [complejo $^{60}\text{Co}(\text{II}) \cdot \text{O}_2 \cdot \text{complejo Co}(\text{III})$].

El estudio del efecto de otros ambientes como vapores de alcohol y óxido nítrico en diferentes complejos de $\text{Co}(\text{III})$ han acelerado o retardado los procesos de recocido y de intercambio sin in-

dícar una regla general, por lo que es difícil su interpretación.

Muchas de las publicaciones aquí citadas se han apoyado en el modelo propuesto por Amar Nath y colaboradores^(29,33) sobre intercambio isotópico en estado sólido y el recocido térmico de los daños por retroceso en complejos de cobalto. Los datos obtenidos sobre la influencia de la actividad específica del dopante, del oxígeno, de la deshidratación, el molido⁽³⁴⁾ y el tratamiento con radiación ionizante muestran claramente que el fenómeno de intercambio isotópico y el recocido térmico de los daños por radiación, en el estado sólido, son análogos aún para sistemas tan complejos como los quelatos de cobalto, estando gobernados estos fenómenos por la participación de electrones libres. En el modelo propuesto también se asume que la especie de retroceso o la especie metaestable en los complejos de cobalto predominantemente es el Co^{2+} radiactivo. Sin embargo, por métodos químicos no es factible identificar sin ambigüedad a las especies de retroceso que existen en el estado sólido.

Se postula que durante los tratamientos térmicos, por radiación ionizante, por molido y compresión de los quelatos que presentan daños por retroceso o dopados con Co^{2+} radiactivo, los electrones que existen en la banda de valencia, muy poblada de donadores de electrones, pasan a la banda de conducción. Los electrones libres son capturados por el Co^{2+} radiactivo para formar especies excitadas Co^+ o un átomo de cobalto, e instantáneamente interaccionar con una molécula vecina de quelato no radiactivo para producir el intercambio isotópico. En esta reacción consecutiva la etapa que

determina la rapidez, es decir, la liberación de los electrones a partir de los donadores, se reflejará en la cinética del recocido. La sugerencia de que la liberación de agujeros y su interacción con la especie Co^{2+} radiactiva produzca Co^{3+} , como etapa previa de intercambio, no está de acuerdo con el hecho de que tanto el intercambio como el recocido se retarden en ambientes de aceptores de electrones.

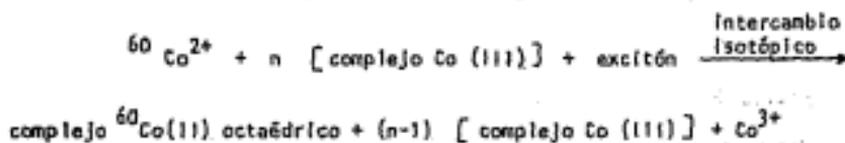
J. Shankar⁽³⁵⁾ deduce de las investigaciones en Química de Átomos Calientes en complejos de cobalto realizadas por la escuela de Trombay que, el intercambio isotópico en estado sólido se presenta en complejos de cobalto del tipo octaédrico; en este proceso la influencia del oxígeno, del agua de hidratación, del precalentamiento o la exposición a la radiación ionizante es similar a la de la retención. Asimismo, observa que prácticamente no hay intercambio en los complejos de cobalto de los tipos planar o abierto y sandwich, en la misma forma que el recocido está ausente o es muy pequeño en estos mismos casos.

Con base en el amplio trabajo realizado, Shankar indica que los mecanismos que llevan al intercambio isotópico y al recocido térmico del daño por retroceso en el estado sólido, son similares. Por lo tanto es más probable que las especies de retroceso existan como Co^{2+} en lugar de un complejo muy lábil que produzca Co^{2+} al disolverse la muestra. El modelo que propone está relacionado con los electrones de los diferentes donadores (trampas) que se liberan con una rapidez medible dependiente de la temperatura. Estos electrones pueden interactuar directamente con Co^{2+} o bien con agujeros positivos y moverse conjuntamente en la red como excítones, que depositan toda o parte de su energía en sitios de defectos como el Co^{2+} producido

por retroceso o introducido como dopante. La energía liberada por el excitón es adquirida por el Co^{2+} y por las moléculas que lo rodean. En esta región la energía vibracional del sistema puede ser suficiente para producir un intercambio instantáneo del Co^{2+} con un Co de una molécula vecina por un mecanismo de transferencia de átomos. También existe la posibilidad de considerar que en la condición excitada de la región localizada donde el excitón deposita su energía, haya un rearrreglo de ligandos de tal forma que el cobalto radiactivo esté en la forma de complejo con el cobalto no radiactivo fuera de la esfera de coordinación.

K. S. Venkateswarlu⁽³¹⁾ dió una nueva interpretación a la Química de retroceso de complejos de cobalto (III) y al intercambio isotópico en estado sólido, con base en lo sugerido por Shankar⁽³⁵⁾. Propone considerar al excitón tipo Wannier, que tiene al par electrón-agujero separados por una distancia de varios diámetros atómicos, como la entidad móvil cuya fuerza coulombiana depende de la constante dieléctrica del medio. Si después de un evento (n, γ) el Co de retroceso sale de la esfera de coordinación y llega a su estado de reposo, probablemente como Co^{2+} después de viajar una distancia equivalente a unas cuantas moléculas y de desplazarse en su camino a algunos átomos de su posición de equilibrio; todo este volumen puede ser considerado como un defecto en el que el excitón deposita su energía dando por resultado que no sólo el Co^{2+} radiactivo se excite, sino también algunas moléculas del complejo de Co (III) no radiactivo que lo rodean.

En ese momento el intercambio del Co^{2+} radiactivo se efectúa con la molécula compleja en su estado excitado. Una consecuencia de esta idea es la formación de un complejo de Co(II) radiactivo como primer paso, seguido por las reacciones de competencia entre la oxidación y el atrapamiento de ese complejo de Co(II) , para poder explicar los datos experimentales frecuentemente contradictorios que se han obtenido en este campo. Así por ejemplo, la inhibición o el favorecimiento de la reacción de recocido producido por el oxígeno puede reconciliarse mediante esta nueva interpretación en la siguiente forma:



En la misma forma puede explicarse el que en los compuestos hidratados haya un mayor intercambio o recocido, debido a que la constante dieléctrica aumenta con la hidratación dando por resultado una polarización del medio que influye en el comportamiento de los excitones Wannier que transfieren la energía más eficientemente.

El favorecimiento del recocido y del intercambio por la presencia del agua de hidratación en complejos de Co(III) también fue observado por J. Shankar⁽³⁵⁾ y por A. Nath y S. P. Vaish⁽³⁶⁾.

Una importante contribución ha sido la observación directa del intercambio isotópico en estado sólido realizada por A. Nath y H. P. Klein^(37, 38) mediante espectroscopía Mössbauer en muestras de $[\text{Co(III)}(\text{dipiridilo})_3](\text{ClO}_4)_3$ dopados con ${}^{57}\text{Co}^{2+}$. De estas experiencias "in situ" pudieron inferir que el intercambio isotópico

es un proceso que realmente ocurre en el estado sólido y no es un falso resultado proveniente de los métodos químicos de análisis que requieren disolver el compuesto.

V. Ramshesh y colaboradores⁽³⁹⁾ estudiaron los espectros de emisión Mössbauer de acetilacetatos de Al(III), Cr(III), Co(III), Mn(III) y Fe(III) dopados con $^{57}\text{Co}^{2+}$ con la finalidad de obtener información directa sobre el intercambio. Sus resultados evidenciaron que el Co(II) intercambia fácilmente en estado sólido con Mn(acac)₃ y Fe(acac)₃, mientras que no hubo intercambio perceptible con Al(acac)₃, Cr(acac)₃ o Co(acac)₃. Para comprender los diferentes resultados obtenidos en los compuestos de Fe y Co, hay que recordar que el Fe(acac)₃ es un complejo de alto espín mientras que el Co(acac)₃ es de bajo espín y que en los complejos de alto espín el intercambio puede realizarse con mayor facilidad debido a que los ligandos son más lábiles.

Una observación similar fue proporcionada por V. Ramshesh y colaboradores⁽⁴⁰⁾ al estudiar los espectros de emisión Mössbauer del Fe(oxinato)₃ y Co(oxinato)₃ dopados con $^{58}\text{Co}^{2+}$. El intercambio en estado sólido se hizo evidente en el complejo de Fe(III).

A. Rusti⁽⁴¹⁾ estudió el proceso de transferencia de la actividad del $^{59}\text{Fe}(\text{III})$, en la forma Fe(OH)₃, al trioxalatoferrato de potasio hidratado y anhidro. Ambos sistemas dopados, Fe(III)-K₂ [Fe(C₂O₄)₃] · 3H₂O y Fe(III)-K₃ [Fe(C₂O₄)₃], se obtuvieron como soluciones sólidas por compresión a vacío. Las isotermas mostraron que la transferencia fue más rápida para los cristales hidratados que para

los anhídros, de manera similar a la sustancia irradiada con neutrones. Asimismo, la transferencia fue más rápida en los sistemas dopados que en los irradiados. El cálculo de las energías de activación puso de manifiesto valores comparables para los procesos de transferencia de actividad y los procesos de recocido, indicando que en este caso el recocido se produce preferencialmente por un mecanismo de transferencia.

Un hecho que ha llamado la atención es la retención de la configuración de algunos complejos de cobalto (III) y de cromo (III). Esta estereoespecificidad ha sido observada como resultado de un recocido térmico de muestras irradiadas, en el estado sólido, con neutrones.

La estereoespecificidad observada no puede explicarse con base exclusivamente en las reacciones de intercambio isotópico del metal, ya que debería atribuirse a la ausencia de la forma isomérica durante la irradiación o el recocido.

Lo anterior ha sido confirmado por R. Jagannathan y H. B. Mathur⁽⁴²⁾ al estudiar el intercambio isotópico en estado sólido entre $^{51}\text{Cr}^{3+}$ y los complejos *cis* y *trans*- $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$. Ambos isómeros fueron dopados y tratados isotérmicamente, dando como resultado un considerable intercambio isotópico.

D. L. Aalbers y H. E. Le May, Jr.⁽⁴³⁾ indicaron que en contraste con la estereoespecificidad hallada en las reacciones Szilard-Chalmers recocidas térmicamente, se ha citado un considerable número de casos en los que se inducen térmicamente cambios estereoquímicos en sólidos. El estudio de intercambio isotópico entre el Co II y los complejos *trans*- $[\text{Co}(\text{pn})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, *trans*- $[\text{Co}(\text{pn})_2\text{Cl}_2](\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2$ y *cis*-

[Co(pn)₂ Cl₂] Cl · H₂O, (donde (pn)=1,2 diaminopropano) dopados con ⁶⁰Co Cl₂, presentó como información de interés los siguientes hechos: la isomerización ocurre durante la deshidratación pero no subsecuentemente y el intercambio del cobalto se lleva a cabo principalmente después de la deshidratación y se presenta con completa retención de la configuración.

Finalmente, un sistema "simulado" por implantación de iones ⁽⁴⁴⁾ puede obtenerse de acuerdo a la breve descripción que sigue. Mediante un separador de masas de alta corriente se produce un haz de iones de un metal M⁺ con energías entre 10 y 100 KeV. Si este haz se hace incidir en un blanco determinado, los iones utilizados como proyectiles pueden penetrar o implantarse a una profundidad de unos 300 Å.

Los experimentos con implantación de iones radiactivos se han diseñado para explorar qué tanta similitud puede presentarse entre esos sistemas y los obtenidos por irradiación con neutrones al comparar las reacciones de recocido ya que, una implantación, de hecho, puede producirse por un retroceso nuclear ^(5, 45).

La primera publicación de implantación de iones radiactivos es de T. Andersen y G. Sorensen ⁽⁴⁶⁾ en la que analizan el comportamiento químico de los iones ⁵¹Cr⁺ y ⁵¹Cr²⁺ implantados en cristales de K₂CrO₄, K Cl O₄, K₂ SO₄, Na Mo O₄ y cristales mixtos de K₂CrO₄+K₂BeF₄ y de K₂CrO₄ + K₂SO₄. Los datos obtenidos al disolver cristales de K₂CrO₄, K₂CrO₄ + K₂BeF₄ y K₂CrO₄ + K₂SO₄ irradiados con neutrones térmicos o con iones ⁵¹Cr⁺ acelerados mostraron que se forman los mismos productos radiactivos, el mayor porcentaje del Cr radiactivo se encontró en la

forma de cromato y el resto en la forma de ion crónico hidratado así como diversas formas poliméricas de este ion. Los resultados sobre recocido térmico fueron muy similares cualitativamente, pero presentaron diferencias cuantitativas, por lo que es probable que el mismo tipo de defectos cristalinos sean los que participen durante el recocido térmico.

M. Cogneau, G. Duplâtre y J. I. Vargas⁽⁴⁷⁾ estudiaron las consecuencias químicas de la implantación del ion ^{75}Se y del mismo, producido por captura neutrónica, en cristales de K_2SeO_4 y Na_2SeO_4 . Los dos tipos de irradiaciones produjeron Se(IV) y Se(VI) aunque en diferente proporción y solamente en el sistema implantado se identificó Se elemental. En ambos sistemas se obtuvieron isócronas de recocido con una estructura fina similar, que proceden por etapas de primer orden. En vista de que las formas estables Se(-II) , Se(0) , Se(IV) y Se(VI) son las que pudieran adoptar los átomos de Se implantados o de retroceso al disolver los cristales irradiados, es evidente la diversidad de las especies que se iban a encontrar por métodos radioquímicos; por ello el haber utilizado en este trabajo un método no destructivo como la resonancia paramagnética electrónica fue de particular valía.

No solamente en los estudios de sistemas dopados o implantados con iones acelerados es conveniente el usar métodos físicos de análisis no destructivo, sino que siempre que sea posible este tipo de análisis debería complementar la información obtenida por métodos radioquímicos que requieren de disolución de la muestra original.

3. Intercambio en compuestos de valencia mixta.

Los sistemas producidos por dopado o por implantación de Iones no reproducen exactamente el comportamiento de los sistemas de recocido ya que^(2,48):

- i) la identidad de las especies dopadas o implantadas no está bien establecida,
- ii) la posición y el medio en que se encuentran los átomos dopados o implantados no están bien determinados,
- iii) las especies radiactivas que intercambian pueden introducirse únicamente en muy bajas concentraciones, por lo tanto, el intercambio sólo puede observarse en una dirección,
- iv) el medio cristalino de los sistemas simulados probablemente sea diferente al de las especies de retroceso, porque en este último caso la red cristalina presenta daños por la radiación concomitante.

Estas desventajas pueden eliminarse al escoger otro tipo de sistemas. Como en principio, el intercambio en sólidos también pueda estudiarse en todos aquellos casos donde existan átomos de una especie química dada con diferentes estados de oxidación o bien, con diferentes medios de coordinación en una misma molécula, estas condiciones con frecuencia se cumplen en los compuestos llamados "de valencia mixta", que proporcionarán el tipo de material deseado.

En este nuevo sistema, también denominado de redes normales, se deben cumplir ciertos requisitos como son, que los compuestos puedan sintetizarse y marcarse con átomos radiactivos en una posición conocida, ya sea aniónica o catiónica, además de que durante el análisis químico no haya un intercambio considerable.

Existen muy pocos trabajos publicados sobre intercambio isotópico en el estado sólido en esta clase de sistemas.

Se puede considerar como un antecedente el trabajo realizado por E. Lazzarini y A.L. Fantola Lazzarini^(49,50) en los compuestos de valencia mixta cis y trans $[Co(en)_2(NO_2)_2] [CoEDTA] \cdot 3H_2O$, cis $[Co(en)_2C_2O_4] [CoEDTA] \cdot 4H_2O$, cis $[Co(en)_2(CN)_2] [CoEDTA] \cdot 4H_2O$ y cis $[Co(en)_2(NO_2)_2] [CoEDTA] \cdot 2H_2O$, en los que se estudió el recocido térmico de los átomos de retroceso producidos por efecto Szilard-Chalmers. Los resultados obtenidos concordaron con el comportamiento predicho por el modelo de intercambio isotópico en estado sólido⁽²⁹⁾.

El estudio del intercambio isotópico en el sistema de redes normales fue realizado por los autores antes citados en el compuesto de valencia mixta $Co(H_2O)_6 [CoEDTA]_2 \cdot 4H_2O$ ⁽¹⁾, con la finalidad de determinar si las reacciones de intercambio isotópico se presentan en cristales en los que la mayoría de los átomos marcados no se encuentran necesariamente en posición de defecto, como sucede con los cristales dopados; así como si se lograba la condición de equilibrio teórico, es decir, obtener 1/3 de la actividad en el catión y 2/3 en $\delta(en)$ = etilen diamina.

el anión. Para ello sometieron el compuesto marcado con ^{60}Co en el catión a tratamientos de irradiación con una fuente gamma y a calentamiento.

Los resultados obtenidos después de irradiar los cristales a una dosis única de 100 Mrad mostraron una descomposición del 7.5%. En cambio, los cristales irradiados y calentados a 130°C sólo presentaron un 3.5% de descomposición. A esa temperatura probablemente se produce una deshidratación. Calentamientos posteriores a 135 y - 155°C produjeron una descomposición por etapas, mayor que la obtenida inicialmente, es decir 8 y 12.5% respectivamente.

En los cristales no irradiados sólo se detectó una ligera descomposición a 170°C y lo mismo ocurrió con el intercambio, ya que un valor máximo constante del 10% se obtuvo a partir de 140°C y hasta - 170°C. Se supone que la temperatura de deshidratación promovió la formación de una cierta concentración de defectos que condujo al intercambio isotópico. Sin embargo, el valor de pseudoequilibrio obtenido, 10%, está muy lejos del valor teórico de 2/3.

En los cristales irradiados tampoco se obtuvo el valor teórico esperado, a pesar de que el valor del intercambio obtenido fue de - 56%, es decir 5.5 veces mayor que en el caso de cristales no irradiados, valor que permaneció constante entre - 120 y - 170°C. Asimismo, la descomposición producida por la irradiación fue de -6% desde temperatura ambiente hasta 120°C, posteriormente del daño producido por la irradiación se anuló parcialmente y a 130°C la descomposición se presentó con un mínimo valor del 3%. Sin embargo, a

partir de esa temperatura, la descomposición nuevamente aumentó hasta casi un 13% a 170°C .

La curva isotérmica obtenida a 130°C de los cristales irradiados, sugiere que el intercambio isotópico no corresponde a una reacción de primer orden.

De este estudio se concluye que el intercambio isotópico se realiza mediante vacancias más que por un movimiento de los dos tipos de átomos de cobalto y que, para favorecer la reacción de intercambio la concentración adecuada de defectos se obtiene por irradiación del material.

E. Lazzarini y A. L. Fantola Lazzarini continuaron los estudios de intercambio isotópico en estado sólido entre átomos de cobalto en posiciones aniónica y catiónica en el complejo $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6$ $[\text{Co}(\text{glicina})_2(\text{NO}_2)_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (51). Del compuesto marcado con ^{60}Co en la posición catiónica, sometido a irradiación gamma hasta 193 Mrad y calentamientos hasta 170°C , se obtuvieron datos que indicaron que el intercambio se presenta simultáneamente con la descomposición térmica o por irradiación gamma de los cristales. En este caso el intercambio alcanzó el valor teórico de equilibrio de 2/3 de actividad en el anión en las muestras irradiadas a la dosis mayor experimentada.

De los dos últimos trabajos se concluye que el intercambio isotópico en compuestos de valencia mixta puede presentarse cuando la concentración de vacancias alcanza un cierto valor o bien, mientras

la red cristalina está altamente excitada por la absorción de la radiación gamma o aún, cuando se esté efectuando una transformación tal como la deshidratación a la descomposición.

Otra investigación sobre reacciones de intercambio isotópico en complejos doble de cobalto fue realizada por E. Lazzarini y A. L. Fantola Lazzarini⁽⁵²⁾ para fundamentar los resultados que he comentado previamente^(1,50,51). Los datos experimentales obtenidos de las reacciones de intercambio isotópico en estado sólido entre los iones de $^{60}\text{Co}^{2+}$ dopantes y los átomos de Co(III) en las posiciones aniónicas y catiónica de los complejos dobles del cis $[\text{Co en}_2(\text{NO}_2)_2 \text{ CNS}] [\text{Co EDTA}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ y cis $[\text{Co en}_2(\text{NO}_2)_2] [\text{Co EDTA}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, fundamentan las hipótesis de que los iones dopantes pueden difundirse, a temperaturas relativamente bajas, en los cristales mencionados. Esta hipótesis está implícita en el modelo que propone que las reacciones de intercambio entre los iones dopantes y los átomos coordinados se llevan a cabo por mutuo reemplazamiento en la red, directa o indirectamente, mediante la formación de vacancias en el cristal.

S. Fernández Valverde y colaboradores^(53,54) investigaron el intercambio isotópico en cristales que contienen átomos de talio con distinta valencia en un tipo de red normal, $\text{Tl}_3^I [\text{Tl}^{III} \text{Cl}_6]$, marcando con ^{204}Tl tanto la especie talosa como la talíca. Para determinar las condiciones en las que el intercambio se presentaba con una rapidez conveniente, los cristales se sometieron a tratamientos de calentamiento, irradiación gamma y molido.

Las isotermas de intercambio medidas en el intervalo de 180 a 250°C mostraron diferencias notables entre los diversos lotes de cristales obtenidos por el mismo método de síntesis, por lo cual decidieron obtener toda la información posible de un lote único.

La isócrona de intercambio obtenida en el mismo intervalo de temperaturas mostró la existencia de más de una energía de activación. Esta información aclara el hecho de que las isotermas de intercambio no sean compatibles con la expresión sencilla que relaciona la fracción f que no ha intercambiado en un tiempo t , es decir:

$$f = e^{-Kt}$$

Para este caso de genuino intercambio isotópico, es posible considerar que pueda existir más de un valor de K , y por lo tanto, diferentes energías de activación y/o diferentes factores de frecuencia.

Asimismo, las isócronas de intercambio medidas en atmósferas de aire y vacío no presentaron diferencias notables.

Por otro lado, las isotermas de intercambio obtenidas a 209°C fueron similares para los cristales previamente irradiados a una dosis de 21 Mrad y los no irradiados. En cambio, los cristales previamente molidos mostraron un efecto considerable en el porcentaje de intercambio.

Una conclusión muy interesante de este trabajo es que, el proceso de intercambio se debe a un movimiento de los átomos de talio más que a un proceso electrónico.

Estudios de intercambio isotópico en el compuesto $Tl_3 [Tl^{III} Cl_6]$ irradiado con neutrones, produjeron resultados similares a los obtenidos con el compuesto marcado; éstos descartan al mecanismo de captura de ligandos como responsable de las reacciones de recocido, debiéndose atribuir al intercambio de los átomos de tallo.

S. K. Nyarku y A.G. Maddock^(2,55) estudiaron el intercambio isotópico en un compuesto de valencia mixta de antimonio, $Cs_7 [Sb(III) Cl_6]_2 [Sb(V) Cl_6]$. Los experimentos isotérmicos e isócronos se restringieron al intervalo de temperatura de 60 a 140°C, en el que observaron el intercambio sin descomposición del compuesto. Los tratamientos de irradiación gamma y ultravioleta produjeron un marcado efecto en el proceso, a pesar de que no causaron un intercambio apreciable por sí mismos, aumentaron el proceso de intercambio térmico subsiguiente. El tratamiento de molido no produjo efecto de consideración.

S.K. Nyarku, A.M. Passaglia Schuch y A.G. Maddock^(2,55,56) han observado los procesos de intercambio isotópico en dos sistemas de complejos dobles en los que la red normal contiene átomos metálicos con el mismo estado de oxidación, pero con diferente ambiente en la esfera de coordinación. En el complejo de $Ni(H_2O)_4 Ni(CN)_6$ se encontró que el intercambio se presentaba aún a temperatura ambiente y se estudió convenientemente de 40 a 60°C. De las isotermas se dedujo que este proceso se acompaña de una deshidratación. De las isócronas de intercambio se constató la influencia favorable de la radiación gamma y ultravioleta previa al tratamiento térmico. El otro complejo

estudiado fue el $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ en el que el intercambio pudo medirse a temperatura ambiente, notándose que una deshidratación isotérmica también tuvo un efecto considerable. En ambos casos, las cinéticas se llevan a cabo mediante procesos de primer orden con energías de activación que pueden considerarse como un espectro continuo o bien como un conjunto de grupos muy cercanos entre sí.

Para lograr una mejor comprensión de los mecanismos del proceso de intercambio isotópico en estado sólido, todavía se requiere de más investigación con este tipo de sistemas. La monografía de H.B. Robin y P. Day⁽⁵⁷⁾ sobre compuestos de valencia mixta trata algunos que pueden considerarse apropiados para proseguir estos estudios, ya que el intercambio isotópico en solución es muy pequeño o muy lento. Citaré algunos casos en los que se observaron estas características.

E. Zintl y A. Rauch⁽⁵⁸⁾ utilizaron $\text{Pb}(\text{II})$ radiactivo y $\text{Pb}(\text{IV})$ inerte para producir un hidrato de valencia mixta, $\text{Pb}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, en el que previamente se había demostrado que no había intercambio entre los iones de $\text{Pb}(\text{II})$ y $\text{Pb}(\text{IV})$.

A. Turco y L. Mazzoni⁽⁵⁹⁾ mostraron que los hexahaloantimoniatos (de fórmula probable $\text{Me}_3 \text{Sb}(\text{III}) \text{X}_6 \cdot \text{Me Sb}(\text{V}) \text{X}_6$ donde $\text{Me} = \text{NH}_4$ y Rb , $\text{X} = \text{Br}$ y Cl) la introducción de $\text{Sb}(\text{III})$ radiactivo no rindió cantidades equivalentes de radiactividad en las formas de $\text{Sb}(\text{III})$ y $\text{Sb}(\text{V})$ al separar estas especies.

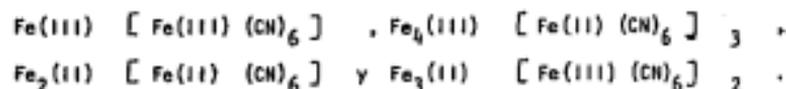
H.M. Mc Connell⁽⁶⁰⁾ ha demostrado que los haluros de talio Tl_2X_3 , mejor formulados⁽⁵⁷⁾ como $\text{Tl}_3(\text{I}) [\text{Tl}(\text{III}) \text{X}_6]$, pueden

precipitarse de una solución clorhídrica de $^{204}\text{TlCl}_3$ y TlCl inerte. De los cristales hexagonales así obtenidos se separaron las especies iónicas Tl^+ y Tl^{3+} conteniendo ésta última la radiactividad inicial, lo cual demostró que no hubo reacción de intercambio.

El compuesto $\text{H}_4\text{Cr(III)Cr(VI)O}_8 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ obtenido por A. H. W. Aten y colaboradores⁽⁶¹⁾ a partir de una mezcla de Cr(III) radiactivo con $[\text{Cr(VI)O}_4]^{2-}$ inerte, fue utilizada para demostrar que este compuesto de valencia mixta presentó menos del 1% de la actividad original en la forma de Cr(VI) , indicando un intercambio despreciable durante los procesos químicos.

R.E. Mc Carley y colaboradores⁽⁶²⁾ estudiaron el intercambio isotópico entre átomos de platino en el compuesto $[\text{Pt(en)Br}_2] \cdot [\text{Pt(en)Br}_4]$ tanto en solución como en estado sólido. Los resultados experimentales mostraron que el intercambio, si es que realmente ocurre, debe ser muy lento a temperatura ambiente.

Entre los estudios de intercambio isotópico en compuestos que tienen diferentes estados de oxidación y diferentes medios de coordinación se pueden citar los realizados por R.C. Thompson⁽⁶³⁾ en hexacianoferratos de hierro. Los experimentos mostraron que no hubo intercambio de átomos de hierro en los siguientes compuestos:



Por lo que respecta al estudio de intercambio isotópico en estado sólido en el compuesto $\text{Co(H}_2\text{O)}_6 [\text{CoEDTA}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ que se presenta en esta tesis, deben citarse los trabajos de F.A. Long y

colaboradores⁽⁴⁴⁾ y los de A.W. Adams y K.S. Vorres⁽⁶⁴⁾ en los que indican no haber detectado intercambio del cobalto entre los iones Co^{2+} y $[Co EDTA]^-$. Este antecedente es de importancia para la evaluación del intercambio isotópico estudiado por métodos radioquímicos.

4. Consideraciones cinéticas de los procesos de recocido y de intercambio (65, 66).

De los numerosos estudios sobre los procesos de recocido iniciados térmicamente o por otros medios, se deduce que el efecto total involucra una reacción de intercambio. Muchos de estos procesos siguen una cinética de primer orden con energías de activación bien definidas, otros en cambio son más complejos y se relacionan con procesos bimoleculares. Ya sea que el proceso de recocido sea fundamentalmente mono o bimolecular, la cinética del sistema puede complicarse por la posibilidad de tener un espectro de energías de activación y/o factores de frecuencia.

Los datos cinéticos provenientes de diferentes clases de reacciones de recocido se pueden analizar en términos de un proceso sencillo, de tal forma que la velocidad de la reacción se exprese como:

$$\frac{dn}{dt} = -\lambda n^Y$$

donde n es el número de entidades potencialmente reactivas, Y es el orden de la reacción y λ es una constante que generalmente se expresa por:

$$\lambda = \nu \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

donde k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta, E es la energía de activación y ν es una constante en términos de frecuencia.

Generalmente v , E y Y son desconocidas y el mayor interés recae en la evaluación de E a partir de los datos experimentales.

Es importante considerar la naturaleza de la información que se obtiene, ya que algunos tipos de medidas proporcionan el número de entidades que han reaccionado o bien, el número n de entidades potencialmente reactivas que aún están presentes después de un tiempo t . Frecuentemente se mide una propiedad P que es proporcional a n :

$$P = kn$$

La información necesaria para relacionar esa propiedad P con las temperaturas y los tiempos, se obtiene, generalmente de los datos cinéticos de tratamientos isotérmicos e isócronos.

Para un proceso de primer orden con un factor de frecuencia v y energía de activación E discretos y constantes, el número de entidades reactivas n y la velocidad de reacción al tiempo t se pueden expresar en términos del número inicial de entidades reactivas n_0 , así que:

$$\frac{dn}{dt} = -n_0 v \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left(-vt \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\right)$$

$$\therefore n = n_0 \exp\left(-vt \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\right)$$

Si se considera el caso en el que los factores de frecuencia son constantes y existe un espectro de energías de activación, éste se puede representar por:

$$f'(E) = \frac{dN_0}{dE}$$

Por lo tanto, N_0 , el número de entidades reactivas al tiempo cero será:

$$N_0 = \int_0^{\infty} f'(E) dE$$

cuyas energías de activación estarán comprendidas entre E y $E + dE$.

En la práctica la distribución puede mantenerse si se selecciona una temperatura tal que permita que $f'(E)$ sólo cambie muy lentamente con el tiempo.

Para tal espectro se obtiene:

$$\frac{dN}{dt} = - \int_0^{\infty} v f'(E) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left(-vt \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\right) dE$$

∴

$$N = \int_0^{\infty} f'(E) \exp\left(-vt \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\right) dE$$

Cuando se mide una propiedad P proporcional a n , es conveniente normalizar $f^i(E)$ para obtener $F^i(E)$, por lo tanto:

$$\int_0^{\infty} F^i(E) dE = 1$$

Entonces:

$$\theta = \frac{N}{N_0} = \int_0^{\infty} F^i(E) \exp\left(-vt \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\right) dE$$

donde θ es la fracción de las entidades que aún no han reaccionado.

En forma similar:

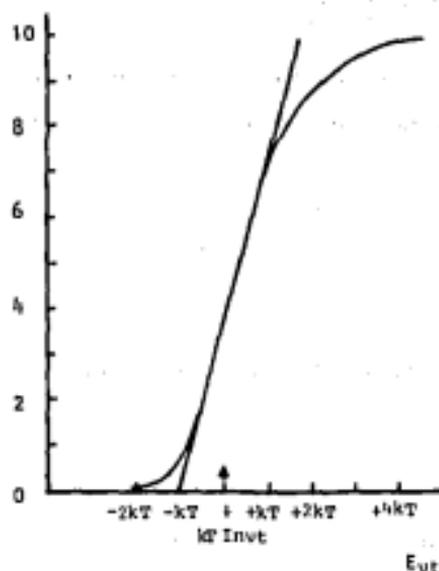
$$\frac{d\theta}{dt} = - \int_0^{\infty} v F^i(E) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left(-vt \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\right) dE$$

Los datos experimentales obtenidos de las isotermas proporcionan $\theta(t)$. Si se define la función $\theta(E, t)$ como:

$$\theta(E, t) = \exp\left(-vt \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\right)$$

Esta expresión da la fracción de especies sin reaccionar presentes al tiempo t , para una E , T y v dadas.

Una gráfica de ϕ como función de E , medida en unidades de kT , para $v = 10^{10} \text{ s}^{-1}$ tiene la siguiente forma:



Rearreglando la expresión para ϕ se tiene:

$$E = kT \left(\ln vt - \ln \ln \left(\frac{1}{\phi} \right) \right)$$

Se puede considerar que conforme avanza el proceso isotérmico, la función ϕ se traslada hacia energías mayores con una velocidad proporcional a $\ln t$, pero sin cambiar de forma.

La función β presenta un punto de inflexión donde $E = E_0$ y $(\frac{\partial \beta}{\partial E})_t$ es un máximo que puede expresarse también como:

$$(\frac{\partial \beta}{\partial E})_t = - \frac{t}{kT} (\frac{\partial \beta}{\partial t})_E$$

Por consiguiente, aquellas entidades con energías de activación E_0 reaccionan más rápidamente.

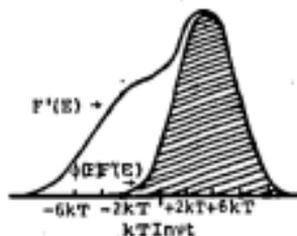
Si $(\frac{\partial^2 \beta}{\partial E^2})_t = 0$, entonces:

$$E_0 = kT \ln vt$$

Donde E_0 es el valor de E en el punto de inflexión y

$$\beta(E_0) = \frac{1}{e}$$

Si se supone $F^1(E) \gg kT$ el desarrollo de una reacción de recocido térmico puede representarse en función de β y de $F^1(E)$ como se indica en la siguiente figura:



Conforme la reacción avanza la función β se mueve a través del espectro de energías, a un tiempo t determinado se obtendrá la curva $\beta(E) F'(E)$. La fracción de entidades que aún no han reaccionado será $\int_0^{\infty} \beta(E) F'(E) dE$ que corresponde a la zona sombreada en la figura.

Los datos isotérmicos proporcionan la información $\theta(t)$ de la cual se puede obtener $F'(E)$ mediante la aproximación propuesta por V. Vand⁽⁶⁷⁾ y W. Primak^(68,69), válida sólo si $F'(E)$ se extiende en un intervalo mucho mayor que kT y varíe lentamente en intervalos de $2.63 kT$. En estas condiciones se puede aproximar β por una función escalón H situada en $E_0 = kT \ln vt$.

Por lo tanto:

$$\theta(t) = \int_0^{\infty} F'(E) \beta(E, t) dE \approx \int_0^{\infty} F'(E) H(E - E_0) dE$$

$$\approx \int_{E_0}^{\infty} F'(E) dE$$

$$y \quad \frac{d\theta}{dt} \approx -F(E_0) \frac{dE_0}{dt}$$

$$\frac{dE_0}{dt} = \frac{kT}{t} \quad \text{ya que} \quad E_0 = kT \ln vt$$

$$y \quad -\left(\frac{t}{kT}\right) \frac{d\theta}{dt} \approx F'(E_0), \quad \text{o bien}$$

$$-\left(\frac{1}{kT}\right) \frac{d\theta}{d \ln t} \approx F'(E_0)$$

Por consiguiente, si se grafica θ vs $\ln t$ se puede obtener $F'(E_0)$; pero para evaluar E_0 se requiere conocer v . Si se han medido isothermas a temperaturas no muy diferentes ($\Delta T \approx 0.1 T$), entonces se pueden obtener pares de puntos (t_1, T_1) y (t_2, T_2) para los que $F'(E_0)$ tenga el mismo valor (70). De aquí que:

$$(\ln v + \ln t_1) k T_1 = k T_2 (\ln v + \ln t_2)$$

$$\ln v = \frac{(T_2 \ln t_2 - T_1 \ln t_1)}{(T_1 - T_2)}$$

Para todos los pares (t, T) , el $\ln v$ deberá ser constante y el promedio definirá el mejor valor de v . La sustitución de este valor en la ecuación $E_0 = kT \ln vt$ proporcionará el valor de la energía de activación.

PARTE EXPERIMENTAL

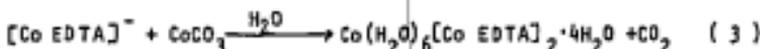
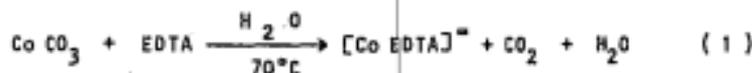
1) Síntesis del compuesto de valencia mixta.

Todos los reactivos utilizados en este trabajo fueron de grado de pureza reactivo analítico (R.A.) y los solventes usados fueron químicamente puros (Q.P.). No se les sometió a ninguna purificación previa a su uso.

a) Preparación del compuesto $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{Co EDTA}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

El método utilizado para la obtención del compuesto cristalino decahidratado fue una modificación hecha en el laboratorio a la síntesis de la sal bárica⁽⁷¹⁾ del anión complejo $[\text{Co EDTA}]^-$

Las reacciones que se llevaron a cabo durante la síntesis fueron las siguientes:

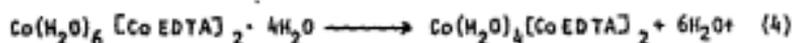


Procedimiento.- En un vaso de precipitados se agregan 1.19 g de CoCO_3 (J.T. Baker) a 2.92 g de ácido etilendiamino-tetraacético (EDTA) (J. T. Baker), se añaden 12.5 ml de agua destilada y esta mezcla se calienta a 70°C agitando vigorosamente hasta completo desprendimiento del CO_2 (reacción 1).

Inmediatamente después se adicionan gota a gota 2.5 ml de H_2O_2 al 30%, de esta forma se obtiene el precipitado hidrogenado del anión $[Co^{III} EDTA]^-$ (reacción 2). Este precipitado se hace reaccionar con 0.595 g de $Co CO_3$ a $70^\circ C$ con agitación hasta completo desprendimiento de CO_2 (reacción 3). El producto resultante se filtra y el filtrado, que contiene la sal de interés, se agrega lentamente y con agitación a 425 ml de alcohol etílico absoluto (J.T.Baker). Los cristales que precipitan se lavan con 2 porciones de 10 ml de alcohol etílico absoluto, se secan a $50^\circ C$ por 24 h y se guardan en desecador con sílica gel. Se obtienen cristales de color violeta muy solubles en agua e insolubles en alcohol etílico absoluto, alcohol metílico, acetona, éter etílico, acetil acetona y hexano. Para obtener cristales con alta pureza se requieren 3 recristalizaciones.

b) Preparación del compuesto $Co (H_2O)_4 [Co EDTA]_2$.

Para obtener los cristales tetrahidratados es necesario sintetizar el compuesto decahidratado y posteriormente someterlo a una deshidratación a presión reducida y calentamiento, llevándose a cabo la siguiente reacción:



Procedimiento.- Se colocan aproximadamente 46.6 mg de los cristales decahidratados en un tubo de vidrio Pyrex el cual se adapta a una línea de vacío, se somete a una presión de 0.05 mm Hg

y a una temperatura de 93°C durante 15 minutos. Esto último se logra introduciendo el tubo en el dedo frío de un matraz que contiene agua en ebullición. Al final de este proceso es necesario sellar los tubos a vacío debido a que con gran facilidad los cristales se decahidratan con la humedad ambiental.

c) Preparación del compuesto $^{60}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{Co EDTA}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Para obtener los cristales del compuesto decahidratado marcado con ^{60}Co en la posición catiónica se siguió el procedimiento indicado en la sección Ia de este capítulo, substituyendo el Co CO_3 señalado en la reacción (3) por $^{60}\text{Co CO}_3$ que se preparó en el laboratorio de acuerdo con la siguiente reacción:



Procedimiento.- A una solución de 2.91 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Técnica Química) en unos 10 ml de agua destilada se agrega 0.1 ml de una solución clorhídrica de cloruro de cobalto marcado con ^{60}Co (New England Nuclear de actividad inicial 74 M Bq/0.1 ml y actividad específica 2797 M Bq/g) con una actividad aproximada de 4.18 M Bq, se agita y se agrega una solución de 1.06 g de Na_2CO_3 (J. T. Baker) en 15 ml de agua destilada, precipitando el Co CO_3 marcado con ^{60}Co . El precipitado se filtra, se lava con 3 porciones de 10 ml de agua destilada, se seca a 50°C y se almacena en un desecador con sílica gel⁽⁷²⁾.

d) Preparación del compuesto $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6 [^{60}\text{Co} \cdot \text{EDTA}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Para obtener el complejo cristalino decahidratado marcado con ^{60}Co en la posición aniónica se experimentó hasta conseguir el mayor rendimiento radioquímico. Se describe a continuación la metodología desarrollada en el laboratorio.

Procedimiento.- El Co CO_3 marcado con ^{60}Co se hace reaccionar con el EDTA en solución acuosa a 70°C , con oxidación posterior del cobalto para obtener el precipitado del complejo hidrogenado del anión $[^{60}\text{Co} \cdot \text{EDTA}]^-$ según se indicó en las secciones 1a y 1c.

El precipitado se disuelve en la mínima cantidad de agua destilada y se pasa a través de una columna de resina de intercambio catiónico (ver sección 2b). Se eluye con agua destilada hasta recolectar 50 ml que se evaporan a 40°C para reducir a un volumen de unos 15 ml. A esta solución se agrega Co CO_3 y se deja reaccionar durante 8h a 40°C con agitación constante. El producto resultante se cristaliza y purifica en alcohol etílico absoluto. Los cristales así obtenidos se secan a 50°C por 24h y se almacenan en un desecador con sílica gel.

e) Preparación del compuesto $^{60}\text{Co} (\text{H}_2\text{O})_4 [\text{Co} \cdot \text{EDTA}]_2$.

Los cristales del compuesto de cobalto tetrahidratado marcado con ^{60}Co en el catión se obtuvieron por deshidratación del compuesto decahidratado correspondiente siguiendo el procedimiento señalado en la sección 1b.

2) Identificación del compuesto de valencia mixta.

La escasez de datos analíticos obtenibles de referencias bibliográficas que caracterizaron totalmente al compuesto cristallino motivo de este estudio, hizo necesario que también se sintetizaran compuestos similares como el ácido⁽⁷³⁾, la sal bórica⁽⁷¹⁾ y la sal sódica⁽⁷⁴⁾ del anión $[\text{CoEDTA}]^-$.

a) Caracterización del anión complejo $[\text{CoEDTA}]^-$.

i) Espectrofotometría de ultravioleta.- Se obtuvieron espectros de absorción de las sales de cobalto, de sodio y del ácido del anión $[\text{CoEDTA}]^-$ en soluciones acuosas de concentraciones 10^{-3} M, en las regiones visibles y ultravioleta desde 280 a 1 000 nm. El coeficiente de extinción (ϵ) se determinó en soluciones de las sales de sodio y de cobalto con concentraciones de 10^{-3} a 10^{-4} M, a las longitudes de onda de 380 y 530 nm. Se usó un espectrofotómetro Unicam SP-500 y celdas de sílica de 1 cm de longitud.

ii) Espectroscopía de infrarrojo.- Se prepararon pastillas de bromuro de sodio y las sales de bario, sodio y cobalto para obtener los espectros de absorción en la región de 4 000 a 400 cm^{-1} . Los equipos usados fueron los espectrofotómetros Perkin-Elmer Modelo 337 y el Beckman Modelo Acculab 6.

b) Caracterización del catión Co^{2+} .

El catión del compuesto de valencia mixta se identificó usando la molécula decahidratada y marcada con ^{60}Co en la posición catiónica, analizándolo mediante resina de intercambio catiónico $(27,74)$ y electroforesis de alto voltaje $(75,76)$

- 1) Intercambio catiónico.- Se utilizaron columnas de 12 cm de alto por 0.8 cm de diámetro empacadas con resina intercambiadora de Iones 1. (Merck) fuertemente ácida hasta una altura de 5 cm. Una solución de 50 mg del compuesto en 3 ml de agua destilada se pasó a través de la columna y se eluyó con agua destilada a una velocidad de 1 ml/ min hasta coleccionar un volumen final de 50 ml que contuvo el anión $[\text{Co EDTA}]^-$. El catión Co^{2+} retenido en la resina se eluyó con 100 ml de una solución 2.5 N de HCl (J. T. Baker). La actividad del ^{60}Co se determinó en alícuotas de 4 ml de cada eluido en un detector de centelleo con cristal de NaI (TI) tipo pozo de Baird Atomic Modelo 810 C acoplado a un escalador Picker. El porcentaje de la actividad en el catión se obtuvo de la relación siguiente:

$$\% \text{ actividad del catión} = \frac{\text{cpm}(\text{catión})}{\text{cpm}(\text{catión} + \text{anión})} \times 100$$

ii) Electroforesis de alto voltaje.- Se usaron tiras de papel Whatman 3 M M de 2 cm de ancho por 60 cm de largo humedecidas con una solución buffer de acetato, preparada con 700 ml de ácido acético 0.2 N y 300 ml de acetato de sodio 0.2 N, resultando un pH = 4.27⁽⁷⁷⁾. Este buffer se utilizó como líquido electroforético.

En la porción media de cada tira se depositaron 50 λ de una solución saturada del compuesto, estas tiras se colocaron en la cámara de enfriamiento tipo sandwich de un equipo de electroforesis diseñado en el Instituto Nacional de Energía Nuclear⁽⁷⁸⁾. La fuente de alto voltaje utilizada fue Hewlett Packard H P 6525 A. Se aplicó un potencial de 1 800 V durante 25 minutos, durante los cuales la corriente varió de 10 a 30 mA.

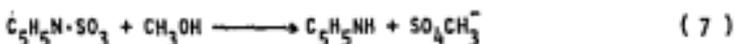
Las tiras de papel se secaron a temperatura ambiente y se cortaron secciones de 1 cm. A cada sección se le determinó la actividad en el sistema de detección ya indicado.

Estos dos métodos fueron optimizados previamente usando $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ irradiado en el reactor Triga Mark III del Centro Nuclear de México para obtener ^{60}Co .

c) Determinación del número de moléculas de agua de cristalización.

Para esta determinación se utilizaron los métodos siguientes:

- 1) Titulación Karl Fisher.- El análisis se basa en la titulación del agua en un medio orgánico según las reacciones siguientes (79):



En términos generales, el procedimiento seguido fue agregar un peso conocido de aproximadamente 50 mg del compuesto decahidratado al alcohol etílico absoluto en donde se realizó la titulación mediante el reactivo Karl Fisher (1 I₂ : 3 SO₂ : 10 C₅H₅N) en un equipo marca Metrón.

- ii) Termogravimetría.- Mediante este análisis se determina la pérdida de peso conforme se incrementa la temperatura hasta llegar a la descomposición de la molécula (80). Se obtuvieron las curvas del análisis termogravimétrico y sus derivadas para las sales de sodio y cobalto en atmósferas de aire y nitrógeno. También se obtuvo la curva del análisis térmico diferencial para el compuesto de cobalto. Para ambos análisis la velocidad de calentamiento fue de 20°C/min. El equipo utilizado fue el 951 Thermogravimetric Analyzer de Dupont Instruments.

d) Difracción de rayos X.

Se obtuvo la gráfica de difracción de rayos X de muestras del compuesto de cobalto decahidrato reducidas a polvo que pasó a través de una malla 320. El equipo usado fue un aparato de difracción de rayos X Philips con blanco de Cu. Las condiciones de trabajo fueron las siguientes: una excitación de 35 K V, una corriente de 20 m A y una constante de tiempo de 4. Los ángulos recorridos fueron de 35° a 0° .

e) Análisis elemental.

Se determinó el porcentaje de C, H, N y Co en muestras del compuesto de cobalto decahidratado.

3) Estabilidad del compuesto de valencia mixta.

Los métodos utilizados para observar la estabilidad del anión complejo $[\text{Co EDTA}]^-$ en una solución acuosa y durante la separación por resina de intercambio catiónico, así como para el estudio de la estabilidad del compuesto decahidratado a diferentes periodos de almacenamiento y a la autoradiólisis se dan a continuación.

a) Estabilidad del anión en solución acuosa.

- 1) Se usó como testigo del anión una solución 10^{-3} M de $\text{Na}[\text{Co EDTA}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ y se determinó su densidad óptica a una λ de 530 nm. Una cantidad de 22 ng de la misma

sal sódica se disolvió en 3 ml de agua destilada, se pasó a través de una columna de resina de intercambio catiónico y se eluyó con agua destilada hasta obtener un volumen final de eluido de 50 ml, suficientes para tener una solución 10^{-3} N. A esta solución también se le determinó su densidad óptica a 530 nm. Este mismo procedimiento se siguió con muestras del compuesto de cobalto decahidratado.

- ii) En 4 ml de agua destilada se disolvieron 22 mg de $\text{Na} [^{60}\text{Co EDTA}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y se determinó la actividad. Esta misma solución se pasó a través de una columna de resina de intercambio catiónico, se eluyó con agua destilada hasta obtener 50 ml y se determinó la actividad en una alícuota de 4 ml. La actividad en la resina se midió en una alícuota de 4 ml del eluido de HCl 2.5 N.

b) Estabilidad durante el almacenamiento.

Lotes de cristales del compuesto decahidratado obtenidos de diferentes preparaciones, se almacenaron a temperatura ambiente (-20°C) por diferentes períodos de tiempo en un desecador con sílica gel.

La estabilidad del anión se observó por espectrofotometría a 530 nm.

c) Estabilidad a la autorradiólisis.

Lotes diferentes de cristales del compuesto de cobalto decahidratado marcado en el catión o en el anión se almacenaron en frascos cerrados en las mismas condiciones indicadas en el inciso anterior.

La estabilidad del compuesto se determinó por la medida de la actividad separada por resina de intercambio catiónico.

4) Tratamientos aplicados al compuesto de valencia mixta para inducir el intercambio isotópico.

El material usado para estudiar el intercambio isotópico en el estado sólido fue el compuesto $\text{Co} [\text{Co EDTA}]_2$ con 10 y 4 moléculas de agua de cristalización, tanto en las formas inerte como radiactiva por marcado con ^{60}Co en las posiciones catiónica y aniónica.

Los tratamientos aplicados fueron calentamiento, irradiación gamma y molido, de acuerdo con los procedimientos que se indican a continuación:

a) Preparación de las muestras.

Del compuesto decahidratado se pesaron muestras de aproximadamente 46.6 mg y se colocaron en tubos de vidrio Pyrex, abiertos unos y otros sellados conteniendo una atmósfera de aire.

Las muestras del compuesto tetrahidratado selladas a vacío se obtuvieron por deshidratación controlada de cristales decahidratados como se indicó en la sección 1b. También se prepararon

muestras tetrahidratadas en tubos de vidrio Pyrex selladas con atmósfera de nitrógeno; para esto se pasó una corriente de nitrógeno a las muestras evacuadas y se repitió 3 veces este proceso.

b) Calentamiento de las muestras.

Las temperaturas utilizadas se seleccionaron según el estudio termogravimétrico y se obtuvieron de las temperaturas de ebullición, a la presión de la ciudad de México (580 mm Hg), de los líquidos indicados en la Tabla 1.

Para el tratamiento por calentamiento las muestras deca y tetrahidratadas en tubos abiertos o sellados se colocaron en el dedo frío de un matraz cuando ya contenía el líquido a reflujo.

Las muestras decahidratadas y selladas en aire se calentaron a 144 y 166°C en una estufa Thelco de temperatura controlada a $\pm 1^\circ\text{C}$.

c) Irradiación gamma de las muestras.

La irradiación se realizó en una fuente de Co-60 tipo Gamma Bean modelo 650-IR-3) de Atomic Energy of Canada Ltd (81) con una actividad aproximada de 814 GBq.

T A B L A I

Temperaturas de ebullición (°C) de los diversos líquidos utilizados para el tratamiento por calentamiento.

Líquido	°C
Cloroforno	55
Metanol	62
Etanol	76
Agua	93
Tolueno	100
Alcohol iso-amílico	110
Alcohol n-amílico	120
Xileno	127
Ciclohexanona	144
Monoetanolamina	166

Para el tratamiento por irradiación y las muestras deca y tetrahidratadas en tubos abiertos o sellados se colocaron en la posición central de los tubos de irradiación. En esta posición se evaluó la dosis utilizando el dosímetro químico de Fricke modificado⁽⁸²⁾.

Las dosis utilizadas en los diversos experimentos fueron de 40, 100, 300, 500, 700, 900 K Gy y 1 M Gy.

d) Molido de las muestras.

Para este tratamiento las muestras decahidratadas se molieron durante 5 minutos en un mortero de vidrio.

El estudio de Intercambio isotópico obtenido en el compuesto de valencia mixta al someterlo a cualesquiera de los tratamientos citados y la descomposición producida, se realizó mediante las técnicas de Intercambio iónico y espectrofotometría. En el capítulo siguiente se dan a conocer los resultados obtenidos.



CAPITULO III

R E S U L T A D O S

1. Síntesis y pureza del compuesto de valencia mixta.

- a) El compuesto de cobalto decahidratado sintetizado según se indicó en el capítulo anterior se obtuvo con un rendimiento del 85%. La pureza química obtenida fue del 100%, después de 3 re-cristalizaciones en alcohol etílico absoluto.
- b) El rendimiento y la pureza del compuesto de cobalto tetra-hidratado fueron del 100%.
- c) El compuesto de cobalto decahidratado marcado con ^{60}Co en el catión se obtuvo con un rendimiento del 85%, una pureza química del 100% y una eficiencia de marcado del 92%.
- d) Por lo que respecta al compuesto decahidratado marcado con ^{60}Co en el anión, se obtuvo con un rendimiento del 60%, una pureza química del 100% y una eficiencia de marcado del 92%.
- e) El compuesto tetrahidratado marcado con ^{60}Co en el catión o en el anión se obtuvo con un rendimiento y pureza química del 100% y una eficiencia de marcado del 92%.

En la Tabla II se presentan estos porcentajes que fueron reproducibles para cada lote de cristales obtenidos.

T A B L A II

Porcentaje del rendimiento, de la pureza química y de la eficiencia de marcado del compuesto de valencia mixta.

C O M P U E S T O	%		
	RENDIMIENTO	PUREZA QUÍMICA	EFICIENCIA DE MARCADO
$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6 [\text{Co EDTA}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	85	100	---
$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4 [\text{Co EDTA}]_2$	100	100	---
$^{60}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6 [\text{Co EDTA}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	85	100	92
$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6 [^{60}\text{Co EDTA}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	60	100	92
$^{60}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4 [\text{Co EDTA}]_2$	100	100	92
$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4 [^{60}\text{Co EDTA}]_2$	100	100	92

2. Identificación del compuesto de valencia mixta.

a) Caracterización del anión complejo $[\text{CoEDTA}]^-$.

i) En la espectrofotometría de ultravioleta se obtuvieron máximos de absorción a 380 y 530 nm como se muestra en la figura 1 correspondiente al compuesto de cobalto decahidratado. Para este mismo compuesto a 530 nm se obtuvo un valor de $\epsilon_{530} = 637 \text{ L/mol-cm}$ de los datos experimentales tratados mediante mínimos cuadrados y graficados en la figura 2.

Valores similares se obtuvieron para el compuesto de cobalto tetrahidratado.

ii) En los espectros de infrarrojo se observaron varias bandas de absorción características a 2900 cm^{-1} , de 1570 a 1660 cm^{-1} y de 1620 a 1650 cm^{-1} . En la figura 3 se muestra el espectro del compuesto de cobalto decahidratado.

b) Caracterización del catión Co^{2+} .

i) Se encontró que la actividad del ^{60}Co catiónico permanecía en la resina de intercambio catiónico, mientras que la actividad del ^{60}Co correspondiente al anión pasaba a través de la columna.

En la Tabla III se da un ejemplo de la magnitud de las actividades, expresadas como cuentas netas por minuto (cpn), utilizadas en cada experimento.

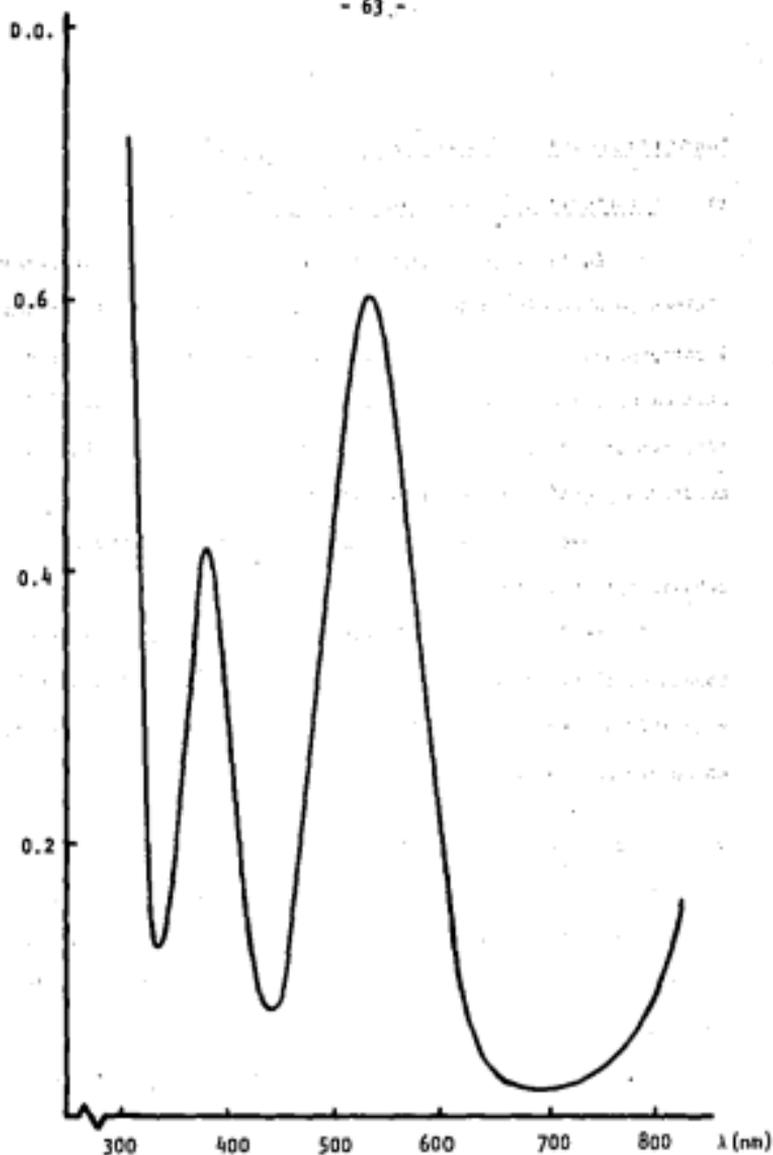


Fig. 1.- Espectro de absorción del $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{Co EDTA}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en solución 10^{-4} M.

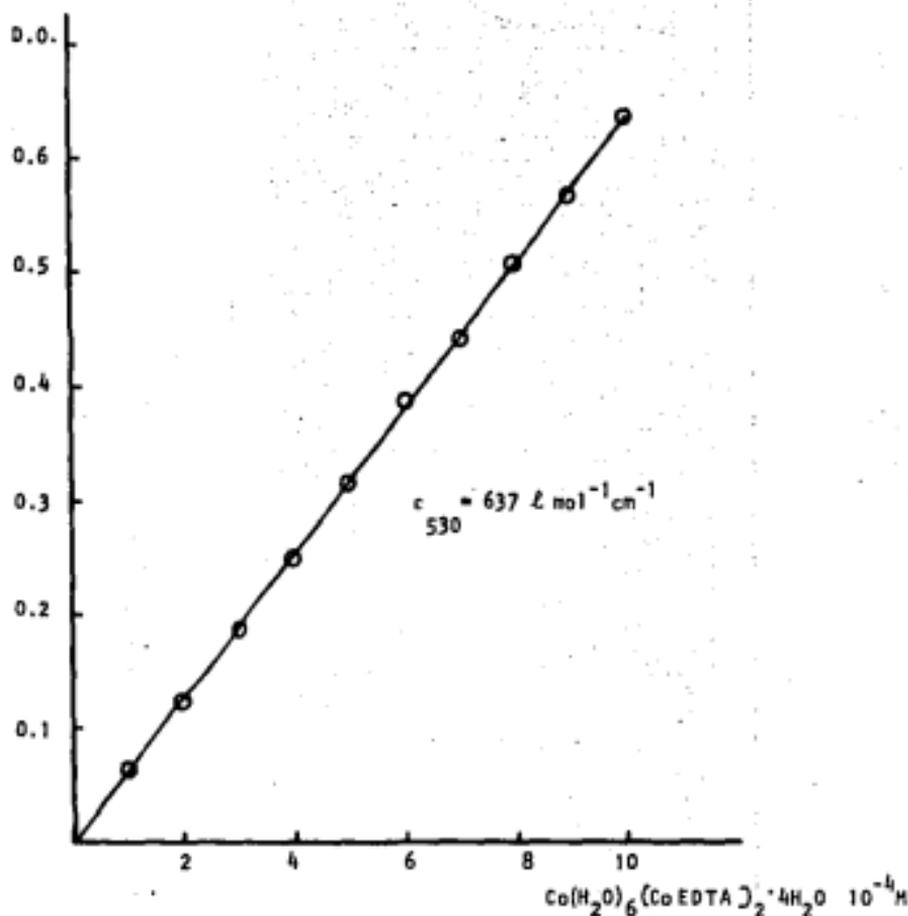


Fig. 2.- Respuesta lineal del compuesto de valencia mixta 10^{-4} M vs. densidad óptica.

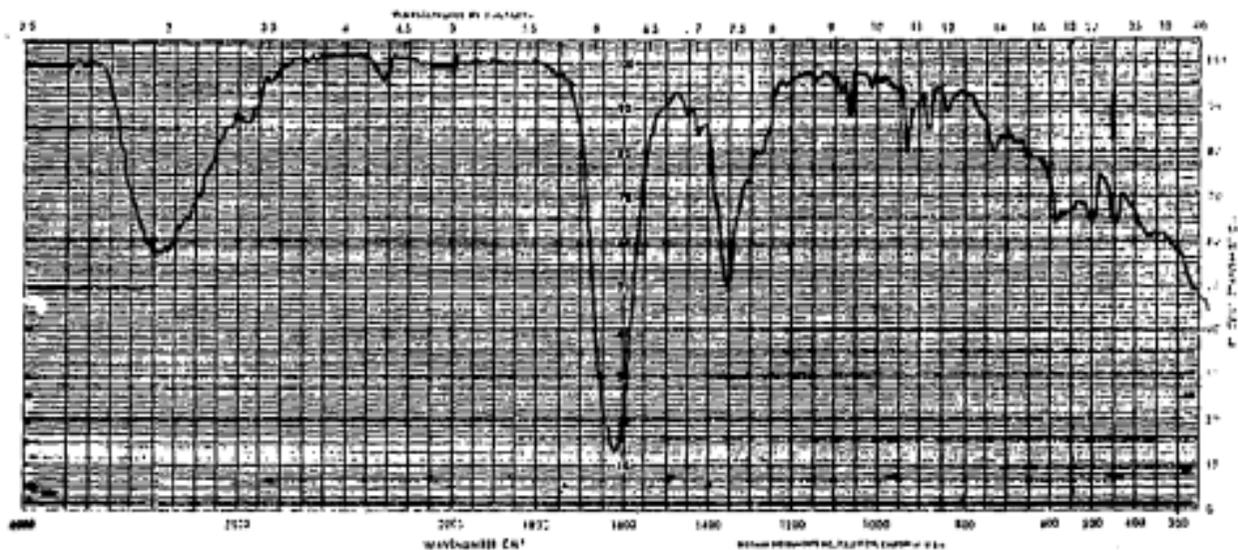


Fig. 3.- Espectro de infrarrojo del $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{CoEDTA}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

T A B L A I I I

Magnitud de las actividades manejadas en un experimento típico

Actividad del anión cpm/50 ml	Actividad del catión cpm/100 ml	Actividad total cpm/150 ml	% Actividad catión
9114	116940	126054	92.77
9213	110431	119644	92.30
9146	113130	122276	92.52

i) El histograma de la distribución de la actividad del ^{60}Co obtenido del análisis electroforético de alto voltaje se indica en la figura 4. Las zonas oscuras corresponden al ^{60}Co en la forma de $^{60}\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y las áreas claras al ^{60}Co en el compuesto de valencia mixta decahidratado.

c) Determinación del número de moléculas de agua de cristalización.

i) Mediante la titulación Karl Fisher se obtuvo un 19.73% de agua, porcentaje que equivale aproximadamente a 10 moléculas de agua ligadas al compuesto.

ii) El estudio termogravimétrico verificó que el compuesto cristaliza con 10 moléculas de agua ^(83,84).

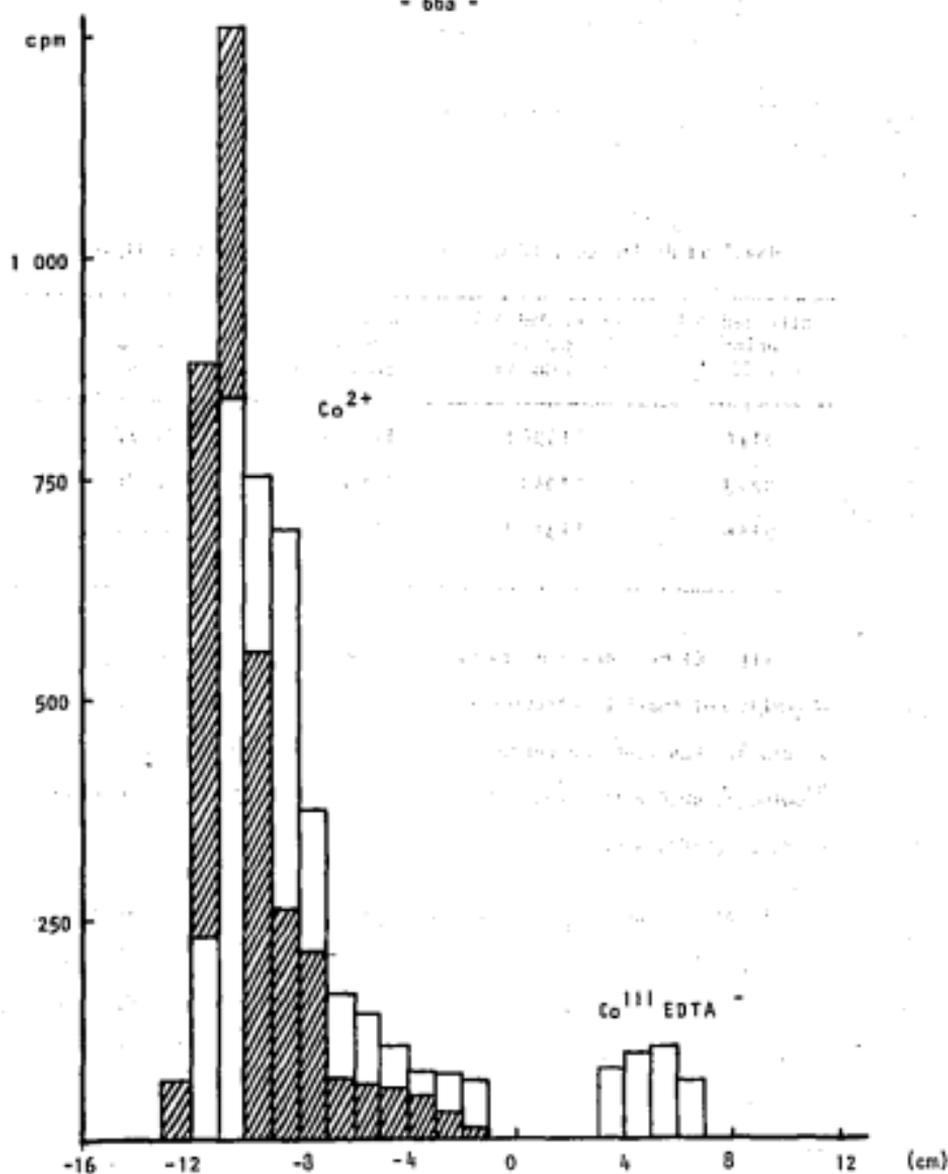


Fig. 4.- Histograma comparativo del ^{60}Co separado por electroforesis de alto voltaje.

Las pérdidas de peso determinadas en atmósferas de aire y de nitrógeno se calcularon de las curvas termogravimétricas presentadas en las figuras 5 y 6. En ambos casos la deshidratación se efectuó en 2 etapas, en la primera la pérdida de peso correspondió a 6 moléculas de agua y en la segunda, a 4 moléculas de agua; por último se observó la descomposición total del compuesto.

En la Tabla IV se indican las temperaturas de deshidratación y descomposición total del compuesto.

T A B L A IV

Características termogravimétricas del $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6 [\text{CoEDTA}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Atmósfera	Etapas	Temperatura (°C)	Pérdida de peso (%)	Número de moléculas H_2O
Aire	1	120	11.74	6.09
Aire	2	230	8.43	4.37
Aire	-	300	—	Descomposición total
Nitrógeno	1	115	12.07	6.26
Nitrógeno	2	225	8.68	4.5
Nitrógeno	-	350	—	Descomposición total

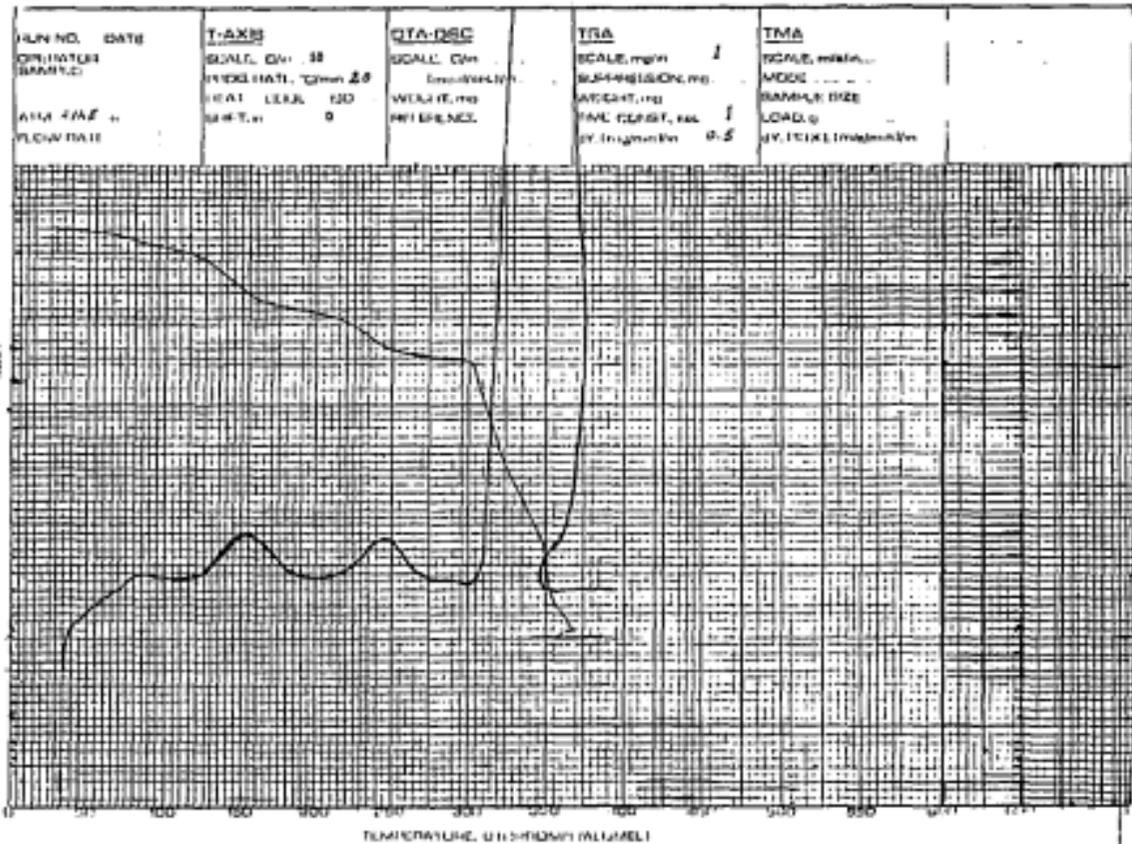


Fig. 5.- Curva termogravimétrica y su derivada obtenida en aire del $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6 [\text{Co EDTA}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

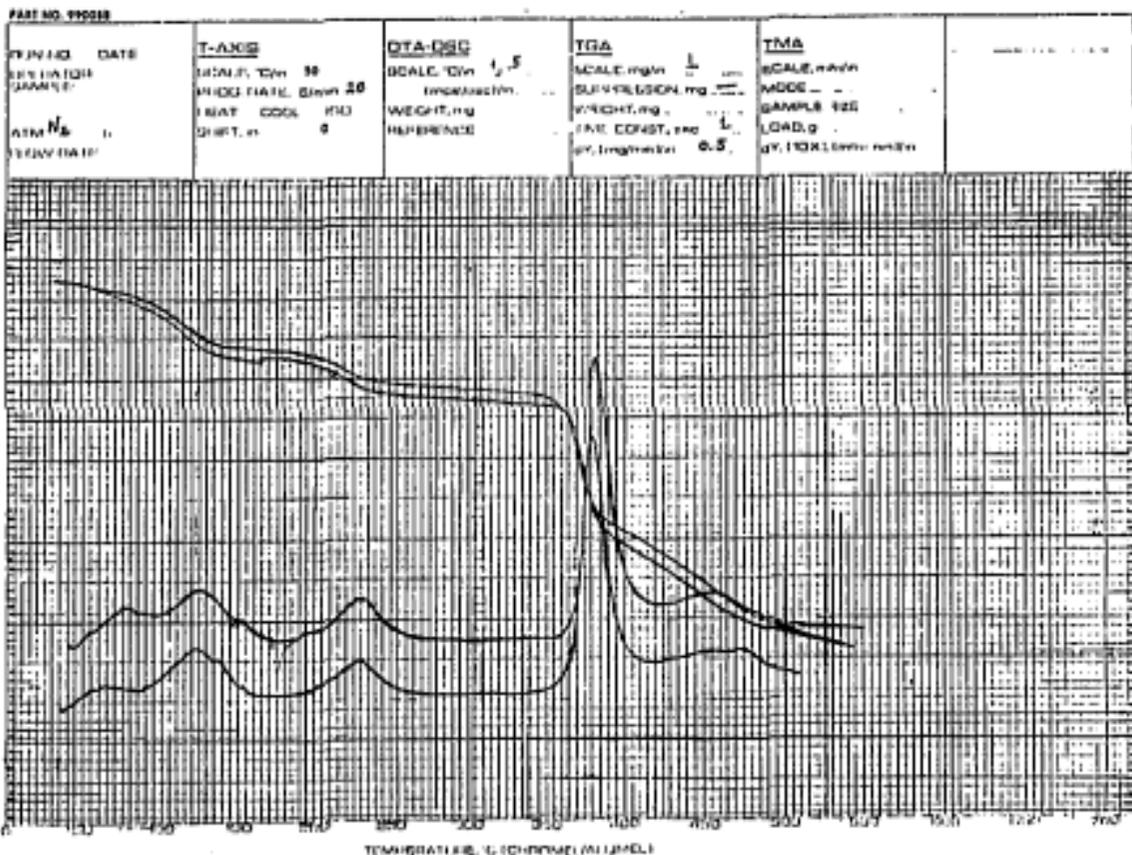


Fig. 6.- Curva termogravimétrica y su derivada obtenida en nitrógeno de $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{CoEDTA}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

La figura 7 muestra el análisis térmico diferencial en atmósfera de nitrógeno en el que aparece un pico endotérmico entre 190 y 200°C y uno exotérmico a 350°C.

El análisis termogravimétrico del compuesto tetrahidratado se presenta en la figura 8 la cual muestra únicamente un pico en la derivada de la curva termogravimétrica a 250°C.

d) Difracción de rayos X.

Por el método de difracción de rayos X de polvos se obtuvo la gráfica correspondiente a los cristales del compuesto decahidratado como se muestra en la figura 9. También se obtuvieron gráficas de los mismos cristales después de ser expuestos a la radiación ionizante y a calentamiento como se cita más adelante.

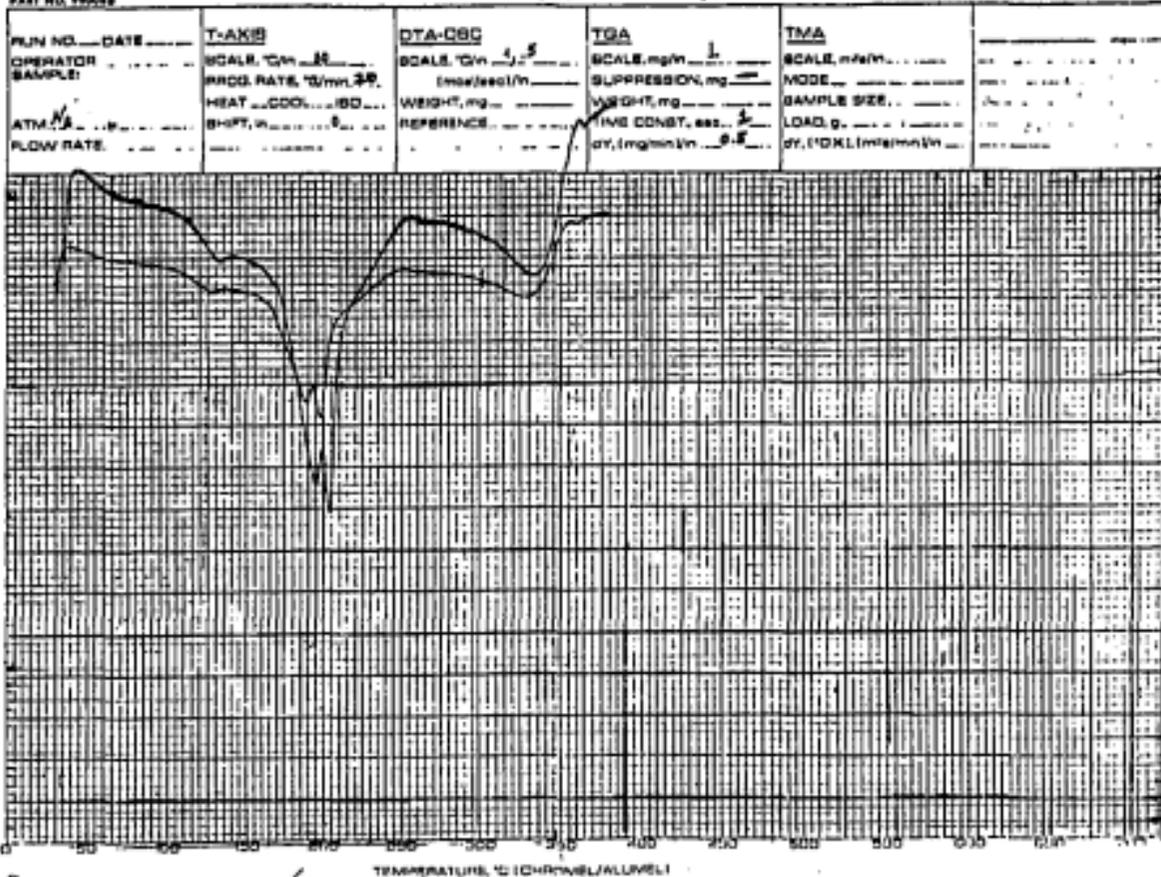
e) Análisis elemental.

El porcentaje de los elementos correspondientes a la fórmula condensada $\text{Co}_3 \text{C}_{20} \text{H}_{44} \text{N}_4 \text{O}_{26}$ se da a continuación:

T A B L A V

Análisis elemental del $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6 [\text{Co EDTA}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

%	C	H	N	Co	O
Calculado	25.72	4.71	6.0	18.97	44.59
Hallado	26.98	4.00	6.45	18.49	44.08

Fig. 7.- Análisis térmico diferencial de $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6 [\text{CoEDTA}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

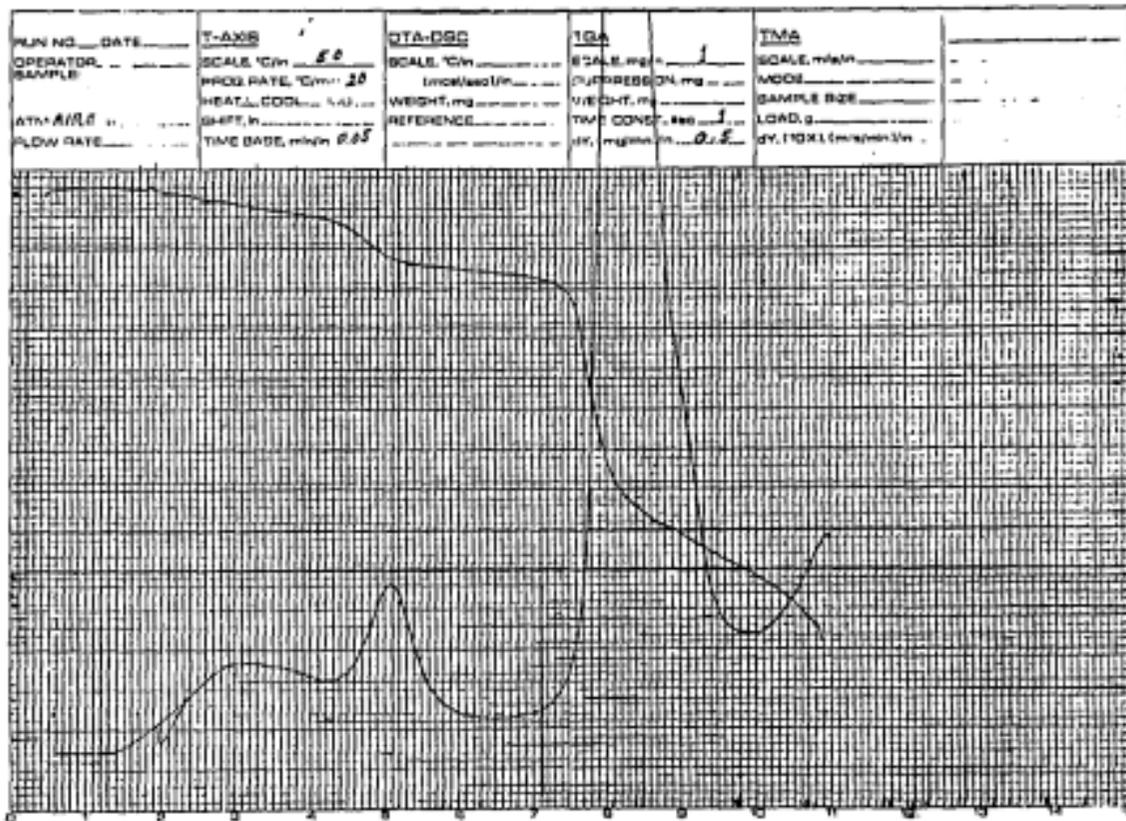


Fig. 8.- Curva termogravimétrica y su derivada obtenida en aire de $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4 [\text{Co}(\text{EDTA})_2]$.

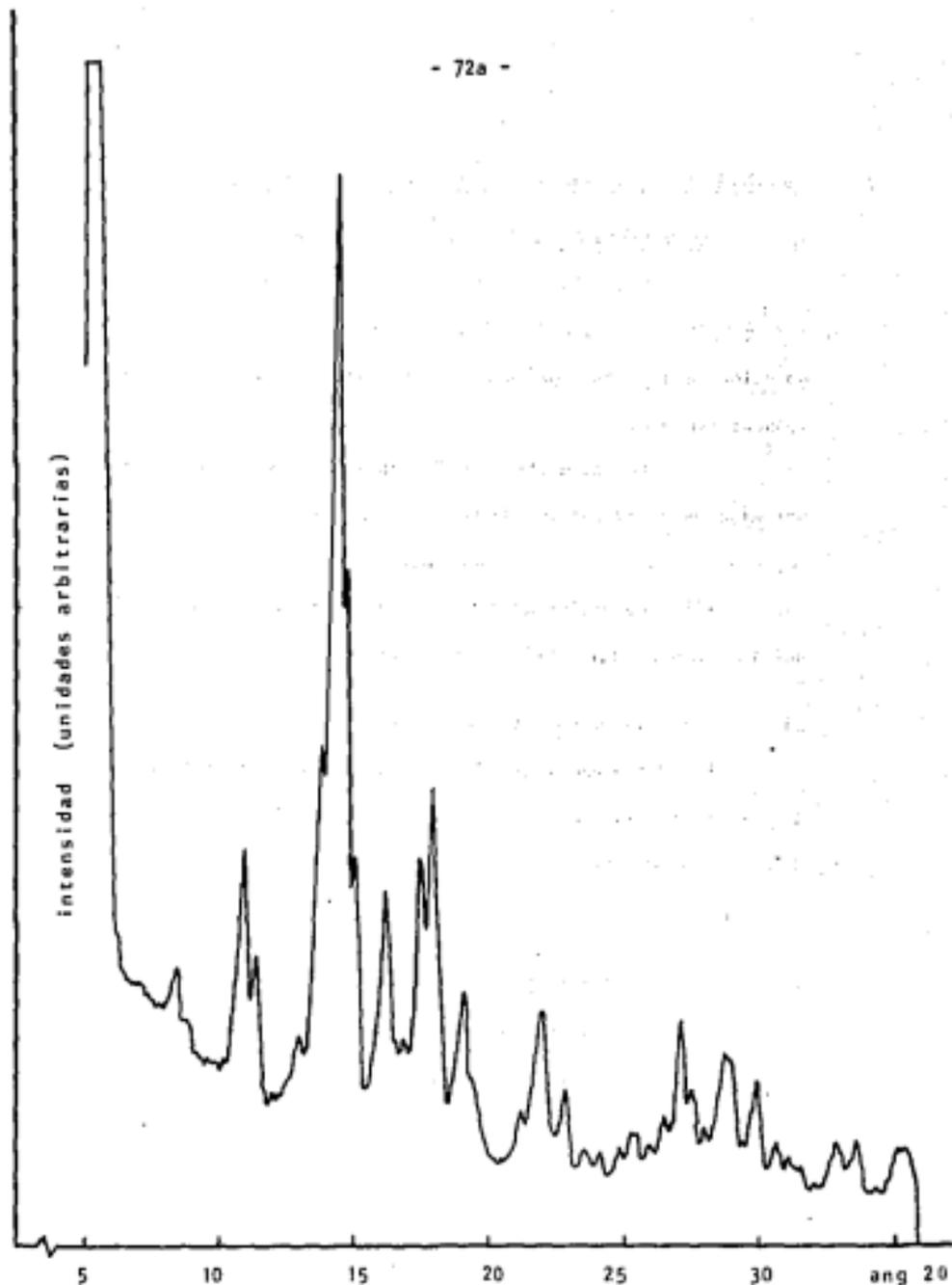


Fig. 9.- Gráfica del análisis de difracción de rayos X de polvos cristalinos



3. Estabilidad del compuesto de valencia mixta.

a) Estabilidad del anión en solución acuosa.

i) Las soluciones testigo $10^{-3}M$ de las sales de sodio y de cobalto del anión $[Co EDTA]^{-}$ leídas a $\lambda = 530$ nm dieron un valor de densidad óptica de 0.3188 (48% T) y de 0.6383 (23% T) respectivamente.

Las soluciones $10^{-3}M$ de estas mismas sales obtenidas por elución de la columna de resina y leídas a la misma λ reprodujeron los valores de densidad óptica.

ii) La actividad determinada en el anión $[^{60}Co EDTA]^{-}$ antes y después del análisis por resina de intercambio fue la misma.

b) Estabilidad durante el almacenamiento.

Una densidad óptica de 0.6383, correspondiente a una solución $10^{-3}M$ del compuesto de cobalto decahidratado, fue reproducible en lotes de cristales provenientes de varias preparaciones almacenadas hasta 6 meses.

c) Estabilidad a la autorradiólisis.

En la Tabla VI se dan los valores experimentales del porcentaje de actividad del anión y del catión en el compuesto de cobalto decahidratado.

T A B L A VI

Rendimiento radioquímico del compuesto de valencia mixta al paso del tiempo.

t (días)	% A c t i v i d a d	
	$^{60}_{Co}$ II	$[^{60}_{Co} III \text{ EDTA}]$
0	92.26	92.55
13	---	92.54
15	92.51	---
32	---	92.54
34	92.64	---
40	---	92.63
55	92.53	---
63	92.45	---
70	92.61	92.58
82	92.31	---

4. Tratamientos aplicados al compuesto de valencia mixta para inducir el intercambio isotópico.

Los experimentos preliminares con cristales del compuesto decahidratado $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6 [\text{Co EDTA}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se realizaron en tubo abierto.

En una primera serie con el compuesto inerte, los tratamientos aplicados fueron:

- a) calentamiento desde temperatura ambiente (- 20°C) hasta 166°C por un período de 1 hora. El resultado más importante fue la descomposición gradual del anión determinado espectrofotométricamente.
 - b) irradiación γ con dosis desde 40 K Gy a 1 M Gy a temperatura ambiente. Nuevamente el cambio predominante fue el aumento de la descomposición del anión con la dosis creciente.
 - c) irradiación γ con dosis de 40, 100 y 200 K Gy y calentamiento por 1, 4 y 8 horas a 93°C que indicaron también, una descomposición creciente del anión.
- Estos datos se muestran en la Tabla VII.

Se obtuvieron gráficas de difracción de rayos X en polvos del compuesto después de ser sometido a calentamiento por 3 horas a 166°C (figura 10) e irradiado a 1M Gy (figura 11).

T A B L A VII

Resultados preliminares de la descomposición del anión del $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6 [\text{Co EDTA}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tratado en tubo abierto.

Dosis (K Gy)	Temperatura Calentamiento (°C)	Tiempo Calentamiento (h)	% Descomposición del Anión
-	20	1	0
40	20	-	0
100	20	-	1.5
200	20	-	3.0
350	20	-	3.8
500	20	-	5.4
700	20	-	8.0
1000	20	-	13.5
-	93	1	0
-	93	4	1.0
-	93	8	2.0
-	100	1	1.0
-	120	1	2.0
-	127	1	3.0
-	127	8	8.0
-	144	1	8.5
-	166	1	21.0
40	93	1	1.0
40	93	4	1.0
40	93	8	2.0
100	93	1	1.5
100	93	4	3.0
100	93	8	4.0
200	93	1	3.0
200	93	4	4.5
200	93	8	6.5

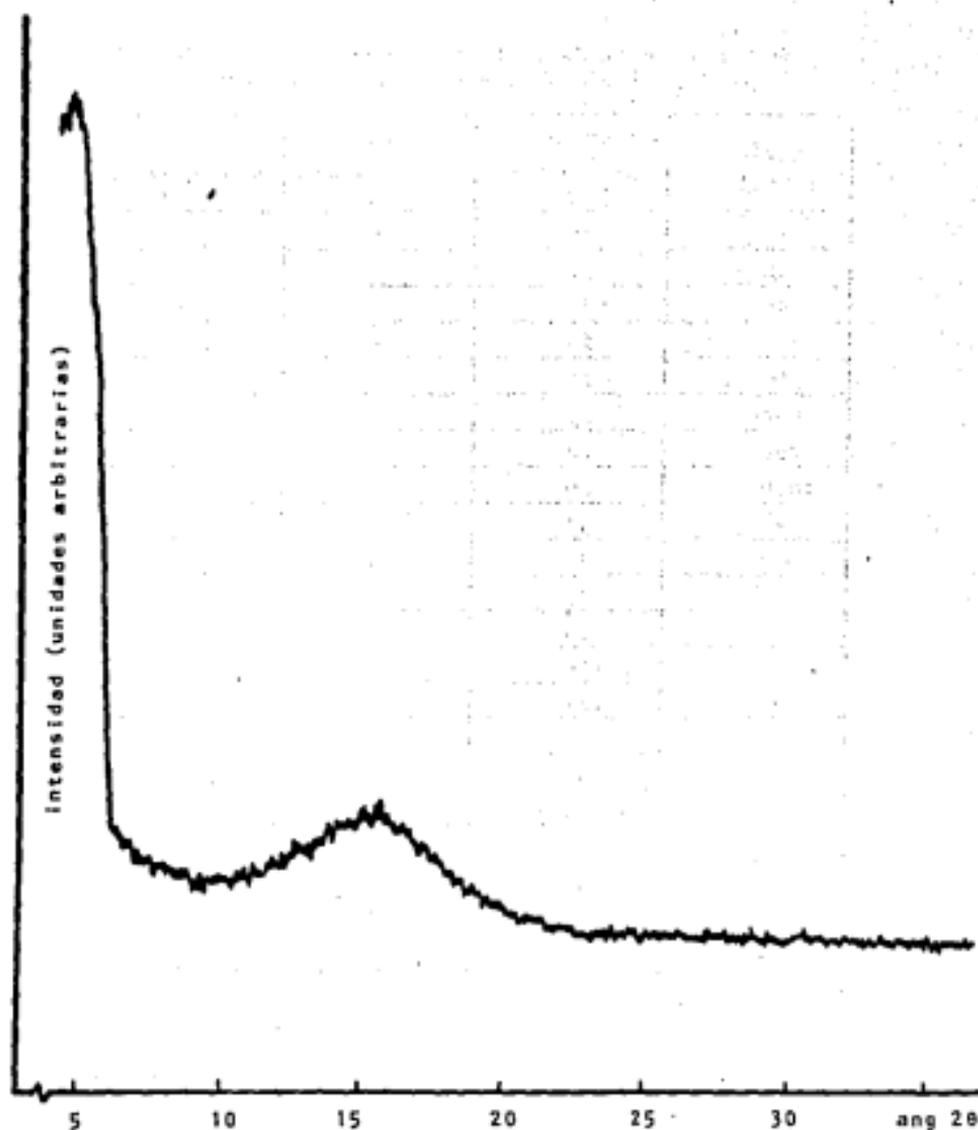


Fig. 10.- Gráfica del análisis de difracción de rayos X de polvos cristalinos de $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6 [\text{Co EDTA}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calentados a 166°C por 3h.

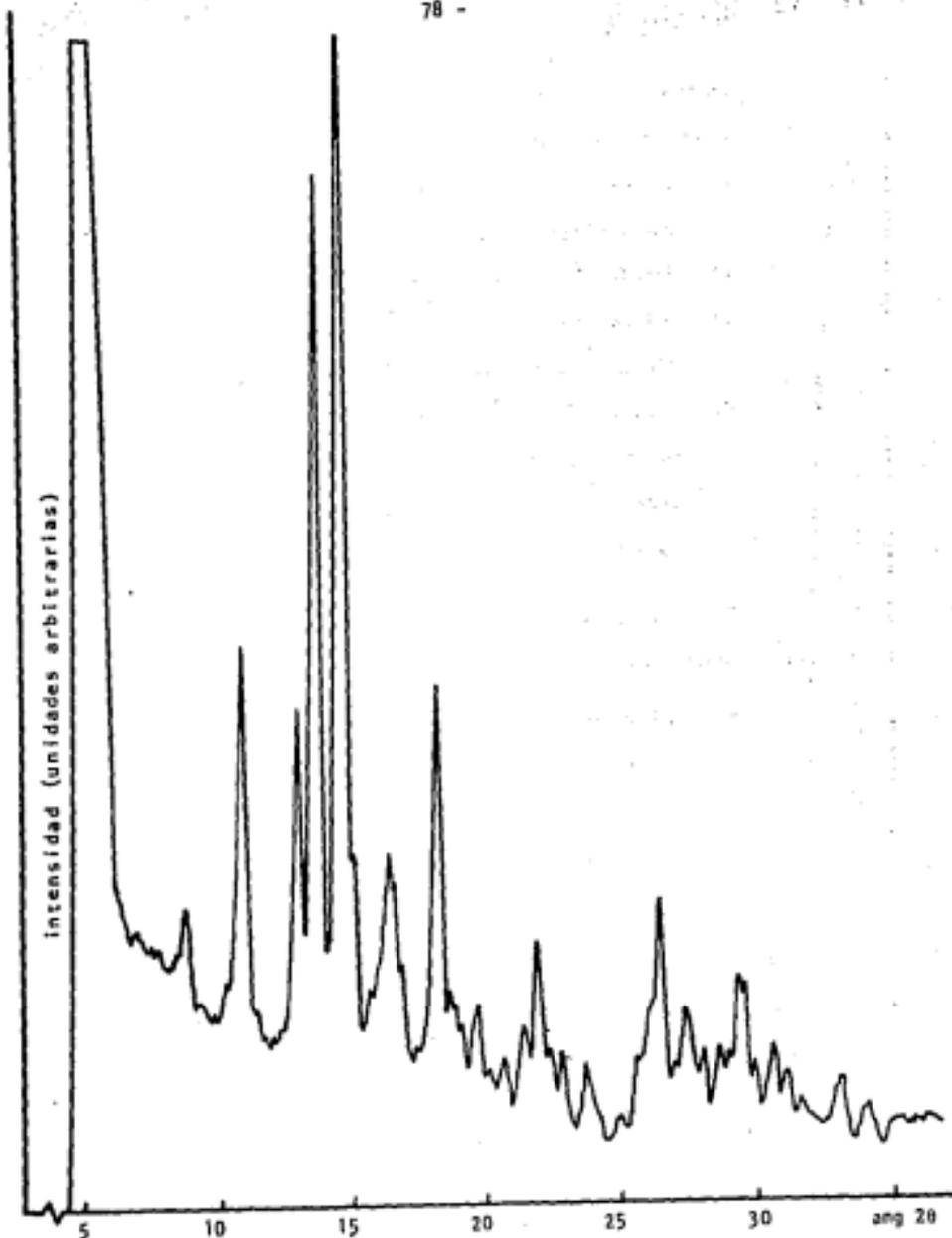


Fig. 11.- Gráfica del análisis de difracción de rayos X de polvos de $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{Co}(\text{EDTA})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ muestra irradiada a 1 MGy.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

En una segunda serie con el compuesto marcado en el catión los tratamientos aplicados fueron:

- a) calentamiento desde temperatura ambiente hasta 166°C por períodos de 1, 4 y 8 horas.
- b) irradiación γ con dosis de 40 K Gy a 1 M Gy.
- c) molido antes de la irradiación a 40 K Gy y calentamiento posterior entre 93 y 166°C por 1, 4 y 8 horas.
- d) irradiación γ a 40 K Gy con molido posterior y calentamiento entre 93 y 166°C durante 1, 4 y 8 horas.
- e) irradiación γ a 100 y 200 K Gy y calentamiento a 93°C por 1, 4 y 8 horas.

En una tercera serie con el compuesto marcado en el anión los tratamientos aplicados fueron:

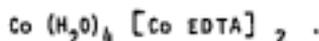
- a) calentamiento a 93°C por 1, 4 y 8 horas.
- b) irradiación γ a las dosis de 40, 100 y 200 K Gy.
- c) irradiación γ a las dosis de 40, 100 y 200 K Gy y calentamiento a 93°C durante 1, 4 y 8 horas.

Los resultados más notables obtenidos de la segunda y tercera serie fueron un aumento en el porcentaje de la actividad detectada en el catión, la descomposición creciente del anión y un mínimo intercambio ya que en el mejor de los casos fue de un 2%.

En estas tres series se encontró que el calentamiento de las muestras en tubo abierto producía una deshidratación importante.

Con estos antecedentes se efectuaron los experimentos definitivos de intercambio isotópico con el compuesto tratado en tubo sellado.

Tratamiento isócrono del compuesto tetrahidratado



Los cristales del compuesto inerte se calentaron durante 1 hora a varias temperaturas hasta 166°C, se irradiaron hasta 900 K Gy y también se irradiaron y calentaron. Todos los tratamientos se efectuaron con los cristales en tubo sellado a vacío y algunas medidas se efectuaron con atmósfera del nitrógeno. Los resultados del porcentaje de descomposición del anión obtenidos del promedio de un mínimo de 6 experimentos individuales para cada caso se dan en la Tabla VIII.

Los cristales del compuesto marcado en el catión fueron tratados en vacío por calentamiento isócrono y radiación γ . Los valores de la fracción que aún no ha intercambiado (f) y los de la fracción que aún no ha intercambiado corregida por descomposición (fc), se presentan en la Tabla IX. Cada valor es el promedio de un mínimo de 4 experimentos individuales.

T A B L A VIII

Descomposición del anión del compuesto tetrahidratado tratado en tubo sellado a vacío.

Dosis (K Gy)	Descomposición del anión (%)						
	T e m p e r a t u r a (°C)						
	20	93	100	120	127	144	166
0	$\begin{matrix} 0 \\ \pm 0 \end{matrix}$	2.97	3.74	3.97	$\begin{matrix} 6.01 \\ \pm 6.59 \end{matrix}$	12.48	$\begin{matrix} 25.92 \\ \pm 25.96 \end{matrix}$
100	$\begin{matrix} 3.50 \\ \pm 4.07 \end{matrix}$	4.01	4.40	7.22	8.70	13.90	31.00
300	5.80	7.90	8.74	10.24	12.20	17.80	32.13
900	$\begin{matrix} 13.70 \\ \pm 13.90 \end{matrix}$	15.9	16.60	16.81	17.25	25.00	37.00

Tiempo de calentamiento: 1 hora

* Valores correspondientes a atmósfera de nitrógeno.

T A B L A IX

Intercambio en el compuesto tetrahidratado marcado en el catión y tratado en tubo sellado a vacío.

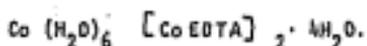
Dosis (K Gy)	T e m p e r a t u r a (°C)													
	20		93		100		120		127		144		166	
	f	f _c	f	f _c	f	f _c	f	f _c	f	f _c	f	f _c	f	f _c
0	1.00	1.00	1.00	0.974	1.01	0.970	0.99	0.949	1.00	0.957	1.02	0.903	1.10	0.790
100	1.00	0.974	1.01	0.983	1.01	0.972	0.99	0.920	1.00	0.918	1.03	0.897	1.12	0.706
300	1.00	0.955	1.00	0.930	1.01	0.931	1.03	0.948	1.02	0.910	1.04	0.854	1.17	0.813
900	1.07	0.967	1.07	0.938	1.05	0.894	1.09	0.934	1.09	0.945	1.15	0.945	1.23	0.847
\bar{f}_c	0.974 ± 0.0164		0.956 ± 0.0226		0.942 ± 0.032		0.938 ± 0.118		0.932 ± 0.0192		0.922 ± 0.0493		0.789 ± 0.0493	

Tiempo de calentamiento: 1 hora

La forma de calcular tanto f como f_c se da en el Apéndice de esta tesis.

En la Tabla X se indican los valores de f y f_c obtenidos de muestras en atmósfera de nitrógeno sometidas a tratamientos isócronos similares a los descritos en el párrafo anterior.

Tratamiento isócrono del compuesto decahidratado



Los cristales del compuesto inerte se calentaron durante 1 hora a varias temperaturas hasta 166°C, se irradiaron a dosis de 100 y 400 K Gy y también se irradiaron y calentaron. Todos los tratamientos se aplicaron a los cristales en tubo sellado con atmósfera de aire. Los resultados del porcentaje de descomposición del anión obtenidos del promedio de un mínimo de 6 experimentos individuales para cada caso se dan en la Tabla XI.

Los cristales del compuesto marcado en el catión fueron tratados por calentamiento isócrono y radiación y en tubos sellados con atmósfera de aire. Los valores de f y f_c se presentan en la Tabla XII y son un promedio de un mínimo de 4 experimentos individuales para cada caso.

En la figura 12 se muestra gráficamente la relación entre los valores de f y del porcentaje de descomposición del anión y en la figura 13 las de f_c vs la temperatura.

T A B L A X

Intercambio en el compuesto tetrahidratado marcado en el catión y tratado en tubo sellado en atmósfera de nitrógeno

Dosis (K Gy)	T e m p e r a t u r a (°C)													
	20		93		100		120		127		144		166	
	f	f _c	f	f _c	f	f _c	f	f _c	f	f _c	f	f _c	f	f _c
0	1.00	1.00	1.00	0.974	1.01	0.980	1.00	0.965	1.04	0.997	1.06	0.953	1.27	1.22
100	1.00	0.968	1.01	0.983	1.03	0.997	0.99	0.931	1.05	0.980	1.07	0.964	1.23	1.03
300	1.00	0.955	1.04	0.981	1.05	0.981	1.03	0.946	1.08	0.993	1.07	0.907	1.29	1.21
900	1.09	0.986	1.11	1.00	1.11	0.994	1.15	1.06	1.16	1.06	1.19	1.02	1.40	1.60
\bar{f}_c	0.977 ± 0.0171		0.984 ± 0.0094		0.988 ± 0.0076		0.975 ± 0.05		1.00 ± 0.031		0.961 ± 0.0402		1.26 ± 0.207	

Tiempo de calentamiento: 1 hora

T A B L A X I

Descomposición del anión del compuesto decahidratado tratado en tubo sellado en aire.

Dosis (K Gy)	Descomposición del anión (%)										
	T e m p e r a t u r a (°C)										
	20	55	62	76	93	100	110	120	127	144	166
0	0	0	0	0	1.55	1.60	1.60	1.90	4.57	41.78	92.31
100	2.25	2.34	3.94	4.01	4.70	4.83	4.77	5.15	5.64	43.81	92.20
400	6.49	7.12	7.43	8.18	8.36	8.72	7.97	10.24	12.82	47.16	92.97

Tiempo de calentamiento: 1 hora

T A B L A X I I

intercambio en el compuesto decahidratado marcado en el catión y tratado en tubo sellado.

Dosis (K Gy)	T e m p e r a t u r a (°C)																					
	20		55		62		76		93		100		110		120		127		144		166	
	f	fc	f	fc	f	fc	f	fc	f	fc	f	fc	f	fc	f	fc	f	fc	f	fc	f	fc
0	1.00	1.00	1.00	1.00	1.01	1.00	1.00	1.00	1.00	0.998	1.01	1.00	1.01	1.00	1.01	1.00	1.07	1.00	0.94	0.63	1.12	-2.1
100	1.01	0.997	1.01	1.01	1.04	1.00	1.02	1.01	1.02	1.01	1.02	1.01	0.51	0.45	0.49	0.42	0.49	0.41	0.72	-0.18	1.12	-2.23
400	1.04	1.03	1.04	1.03	1.04	1.03	1.04	1.01	1.05	1.04	0.99	0.97	0.50	0.39	0.53	0.39	0.56	0.39	0.68	-0.53	1.12	-1.6

Tiempo de calentamiento: 1 hora

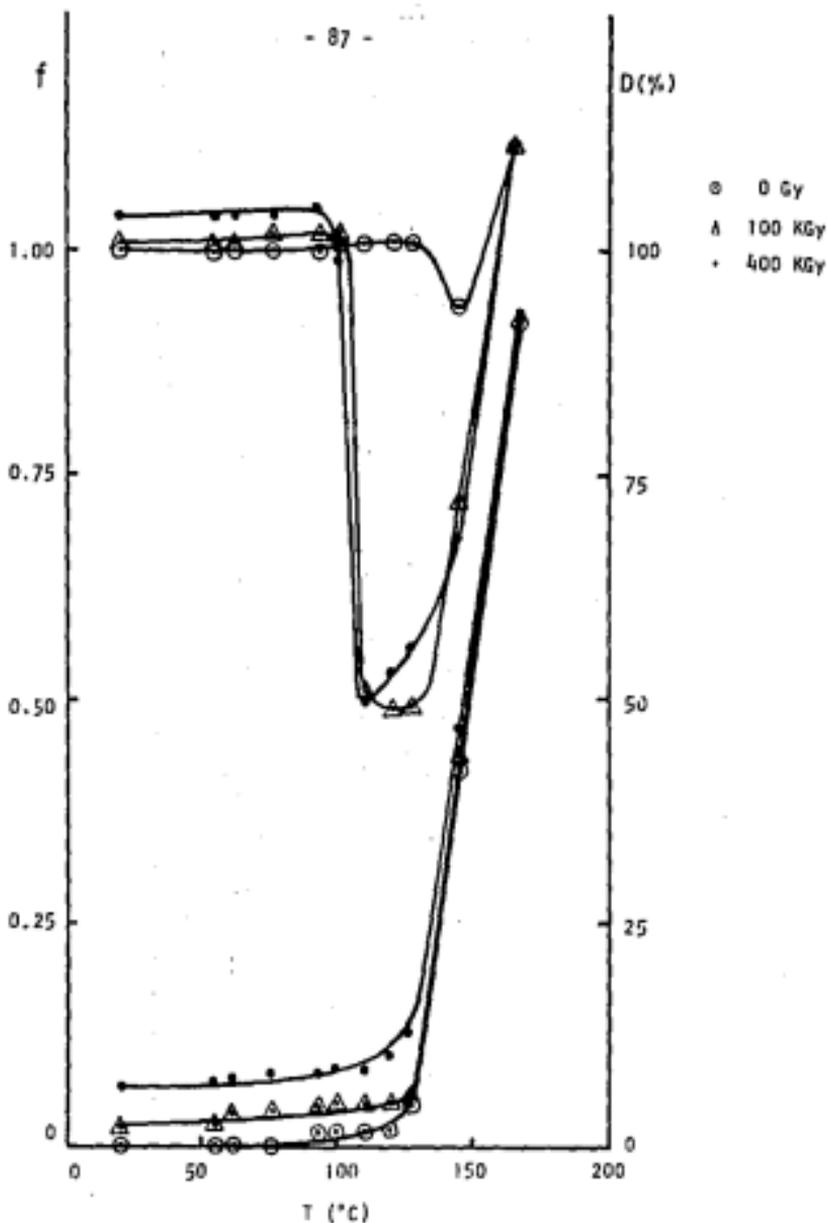


Fig. 12.- Curvas isócronas (1 hora) de intercambio y descomposición del $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{Co EDTA}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tratado en tubo sellado en aire.

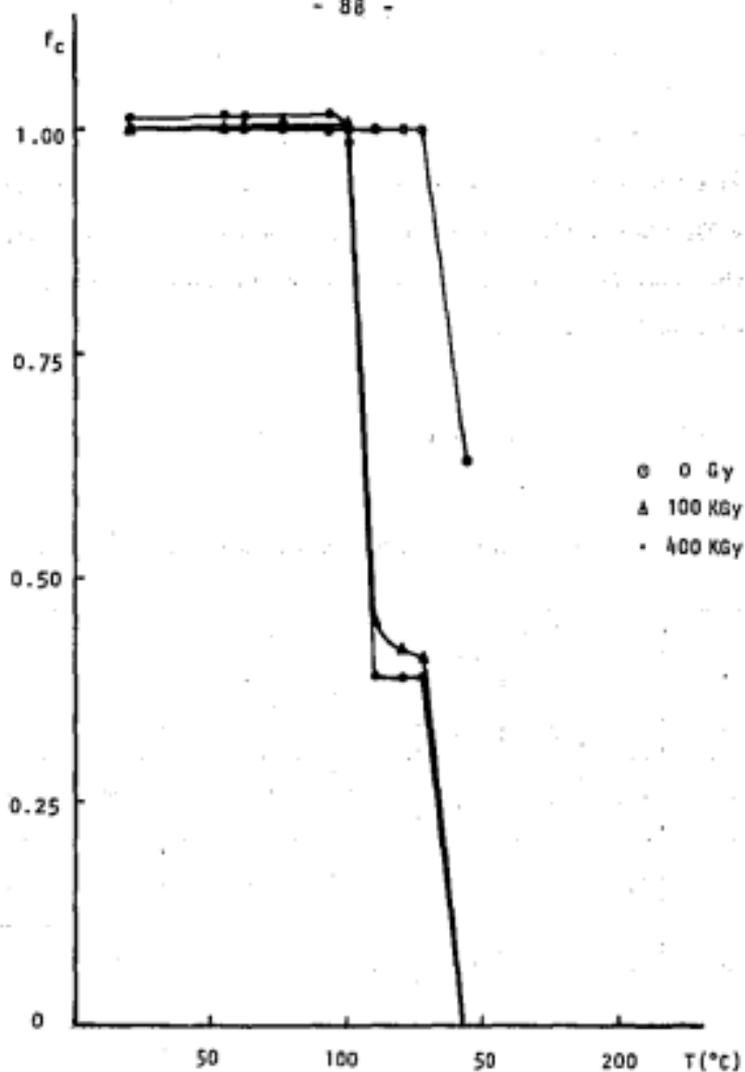


Fig. 13.- Gráfica de los valores de f_c para el tratamiento isocrónico de los cristales de $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{Co EDTA}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Los cristales del compuesto marcado en el anión se trataron en tubos sellados con atmósfera de aire por calentamiento isócrono a 93, 120 y 127°C y se irradiaron a 100 y 400 K Gy. Los resultados obtenidos de un mínimo de 4 experimentos individuales para cada caso se indican en la Tabla XIII.

T A B L A X I I I

Intercambio en el compuesto decahidratado marcado en el anión y tratado en tubo sellado en aire.

Dosis (K Gy)	T e m p e r a t u r a (° C)							
	20		93		120		127	
	f	f _c	f	f _c	f	f _c	f	f _c
0	1.00	1.00	0.97	0.98	0.84	0.71	0.78	0.68
100	0.90	0.85	0.71	0.54	0.56	0.23	0.44	0.00
400	0.61	0.63	0.57	0.38	0.62	0.55	0.57	0.55

Tiempo de calentamiento: 1 hora

En la figura 14 se enfatiza la descomposición que sufre el anión del compuesto deca y tetrahidratado cuando se trata por calentamiento isócrono en tubos abiertos y sellados.

Tratamiento isotérmico del compuesto decahidratado



Cristales del compuesto tanto inerte como marcado en el catión en tubos sellados con atmósfera de aire se calentaron a 110°C hasta por 72 horas y se irradiaron a 100 y 400 K Gy. De los resultados obtenidos de un mínimo de 4 experimentos individuales para cada caso, se obtuvieron los valores del porcentaje de descomposición del anión (% D) y de las fracciones f y fc que se dan en la Tabla XIV. En la figura 15 se muestra la gráfica de los datos de f y % D vs. el tiempo.

Los valores del tratamiento isotérmico de los cristales irradiados a 400 K Gy y calentados a 100°C se dan en la Tabla XV.

Energía de activación

Los datos de los experimentos isotérmicos a 100 y 110°C del compuesto decahidratado irradiado a 400 K Gy se utilizaron para determinar la energía de activación de la reacción de intercambio isotópico.

Los resultados de 1-fc y ln t presentados en la Tabla XVI se muestran en la figura 16.

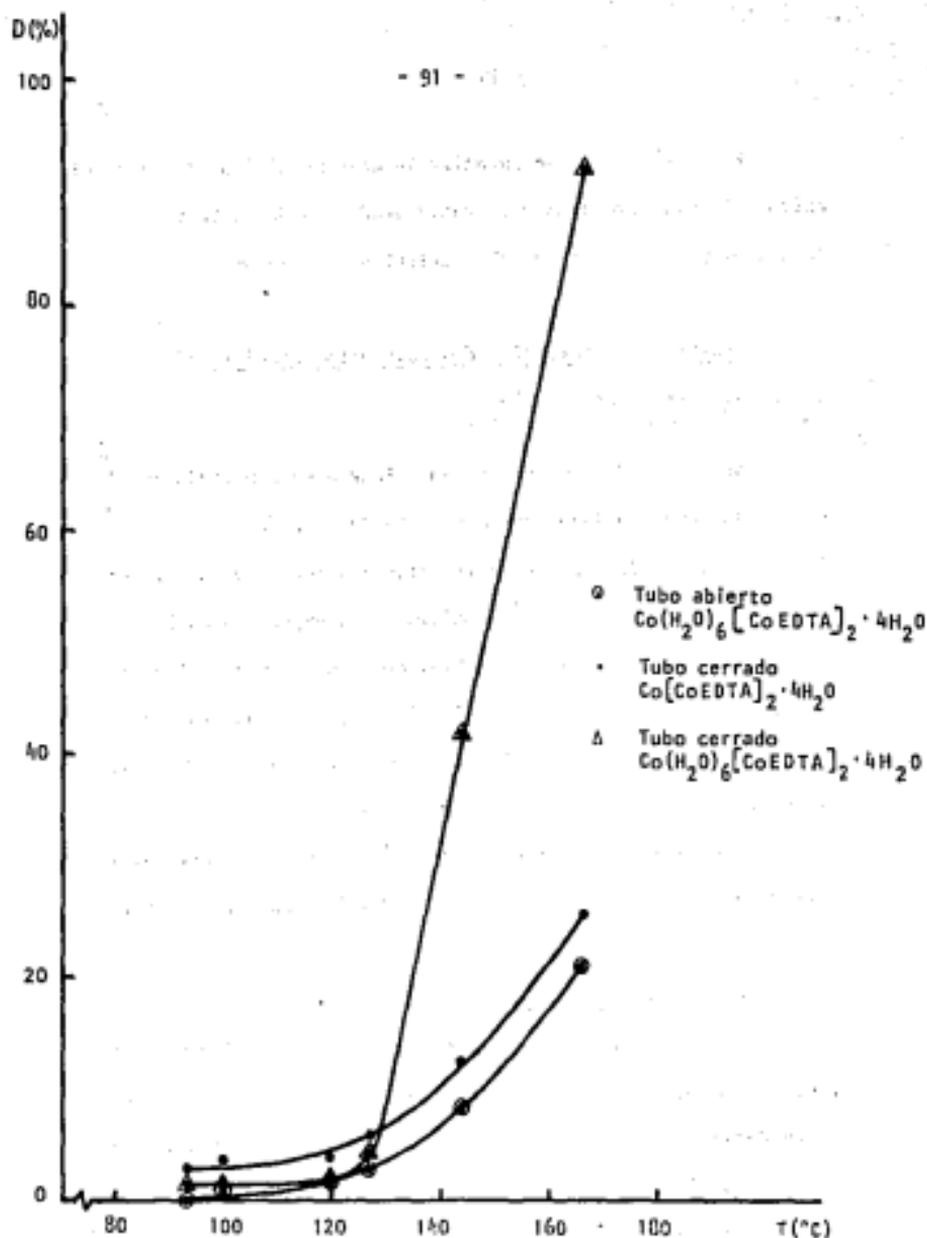


Fig. 14.- Descomposición isócrona (1 hora) del compuesto de valencia mixta deca y tetrahidratado.

T A B L A X I V

Descomposición del anión e intercambio en el compuesto decahidratado marcado en el catión y tratado en tubo sellado en aire a 110°C.

Dosis (K Gy)	T i e m p o (m i n u t o s)																							
	0			15			30			60			180			480			1440			4320		
	% D	f	f _c	% D	f	f _c	% D	f	f _c	% D	f	f _c	% D	f	f _c	% D	f	f _c	% D	f	f _c	% D	f	f _c
0	0	1.00	1.00	0	-	-	1.36	-	-	1.60	1.01	1.00	3.29	-	-	3.43	-	-	8.13	-	-	16.87	-	-
100	2.25	1.01	0.99	1.26	0.96	0.94	1.88	0.88	0.86	4.77	0.51	0.44	4.87	0.39	0.31	7.68	0.13	-0.04	10.16	0.30	0.10	17.18	0.31	-0.07
400	6.49	1.04	1.02	1.45	0.92	0.90	2.99	0.79	0.76	7.97	0.50	0.38	8.05	0.22	0.05	9.63	0.17	0.024	12.24	0.22	0.06	25.13	0.25	-0.46

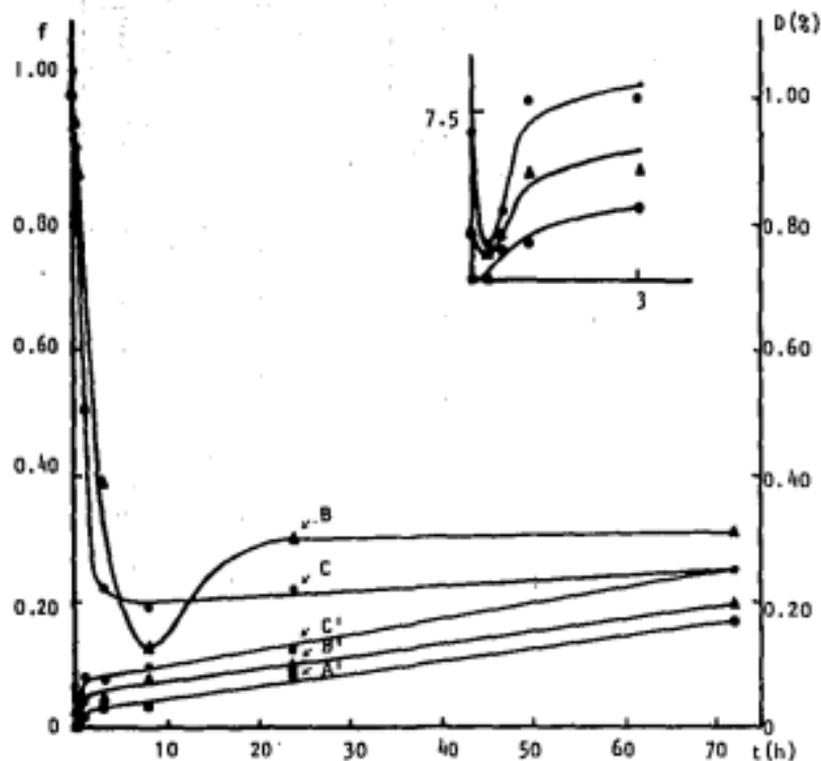


Fig. 15.- Curvas isotérmicas (110°C) de Intercambio y descomposición del $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6 [\text{CoEDTA}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tratado en tubo sellado en aire.

▲ B 100 KGy
 • C 400 KGy

○ A' 0 Gy
 △ B' 100 KGy.
 • C' 400 KGy

T A B L A X V

Descomposición del anión e intercambio en el compuesto decahidratado marcado en el catión e irradiado a 400 KGy y calentado a 100°C.

	T i e m p o (minutos)					
	60	180	480	1440	2880	4320
α_0	8.72	8.08	8.42	9.1	9.25	9.59
f	0.990	0.454	0.316	0.294	0.266	0.355
fc	0.975	0.334	0.162	0.121	0.083	0.185

T A B L A X V I

Datos isotérmicos del intercambio del compuesto decahidratado irradiado a 400 K Gy.

I - f _c								
t (min)	15	30	60	180	480	1440	2880	4320
ln t	2.71	3.40	4.09	5.19	6.17	7.27	7.96	8.37
100°C	-	-	0.025	0.666	0.838	0.879	0.917	0.815
110°C	0.100	0.242	0.618	0.949	0.976	1.056	-	-

Para el cálculo de la frecuencia y la energía de activación se utilizaron las ecuaciones tratadas en el Capítulo I-4 de esta tesis. Los valores hallados fueron los siguientes:

$$\nu = 1.6 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

$$E_{\text{act}} = 1.27 \text{ eV.}$$

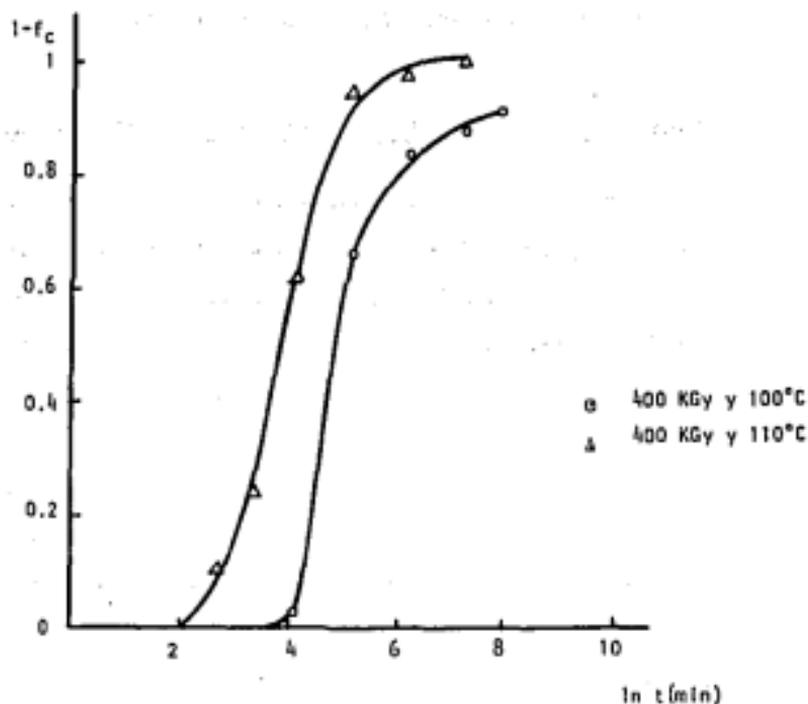


Fig. 16.- Curvas isotérmicas de intercambio en el $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6 [\text{CoEDTA}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tratado en tubo sellado en aire.

CAPITULO IV

ANALISIS Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS

1. Síntesis y pureza del compuesto de valencia mixta.

Por lo que respecta a preparación del compuesto decahidratado $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{Co EDTA}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ obtenida modificando la síntesis de la sal de bario homóloga⁽⁷¹⁾, se considera que el rendimiento y la pureza química logrados fueron bastante satisfactorios. Esta misma apreciación se puede extender para la obtención del compuesto tetrahidratado.

La radiosíntesis del compuesto marcado en la posición catiónica se efectúa sin mayores complicaciones, ya que el trazador ^{60}Co utilizado en la forma química de $^{60}\text{Co CO}_3$ deja en solución el ion $^{60}\text{Co}^{2+}$ al desprenderse el CO_2 durante la reacción, permitiendo la formación directa de la sal $^{60}\text{Co}[\text{Co EDTA}]_2$.

Al marcar la posición aniónica de manera similar se observó que la actividad del ^{60}Co se distribuía en la misma proporción del cobalto en la molécula. Por esto fue necesario introducir el paso por resina durante la radiosíntesis del compuesto marcado en el anión para lograr su purificación, así como controlar la temperatura a 40°C en la etapa de formación de la sal, ya que entonces la posibilidad es mínima de que el quelato libere un cobalto radiactivo substituyéndolo por uno inerte. Todo lo anterior dió por resultado una alta eficiencia de marcado pero un rendimiento relativamente bajo. (Tabla II).

Intercambio al tiempo cero.

El análisis radioquímico mostró que el compuesto contenía invariablemente un $92 \pm 1\%$ de la actividad del ^{60}Co cada vez que se marcaba en la posición catiónica o en la aniónica, por ello se pudieron reproducir resultados en los diversos lotes de cristales preparados. El $8 \pm 1\%$ de actividad que se obtuvo en la posición no deseada durante la radiosíntesis se consideró como intercambio al tiempo cero.

2. Identificación del compuesto de valencia mixta.

a) Caracterización del anión complejo $[\text{Co EDTA}]^-$

Los máximos de absorción a 380 y 530 nm que se obtuvieron de diversas sales del anión complejo concuerdan con los valores dados en referencias bibliográficas (43, 85, 86, 87). En particular, el compuesto de cobalto obedece la ley de Lambert y Beer y el máximo a 530 nm se escogió para cuantificar la descomposición del anión por tener una absorción mayor.

El espectro de infrarrojo presenta las bandas de absorción correspondientes a la coordinación del átomo de cobalto con los grupos ácidos de EDTA, así la banda a 2900 cm^{-1} es la frecuencia característica de la unión C-H en quelatos y sugiere que el grupo COO^- ataca al ion metálico⁽⁸⁸⁾; entre 1570 y 1660 cm^{-1} se encontró la banda de absorción característica del grupo COO^- debida a su

vibración antisimétrica⁽⁸⁹⁾, la misma banda cubre la región de 1650 a 1620 cm^{-1} que indica la equivalencia del grupo carboxílico coordinado al metal^(90,91).

b) Caracterización del catión Co^{2+} ,

La alta eficiencia de la resina de intercambio catiónico utilizada para separar las formas químicas del cobalto, permitió identificar el catión de la molécula en estudio.

Mediante la electroforesis de alto voltaje se confirmó la presencia de $^{60}\text{Co}^{2+}$ proveniente del catión.

c) Determinación del número de moléculas de agua de cristalización.

La titulación Karl Fisher proporciona valores aproximados de la cantidad de humedad asociada a un compuesto, por ello resultó adecuado para la determinación del agua en el compuesto decahidratado.

No fue así en el caso del compuesto tetrahidratado, ya que en la manipulación de éste durante el análisis absorbe agua del ambiente, tiende a la decahidratación y por ello se obtienen resultados no confiables.

Las 10 moléculas de agua determinadas de la gráfica termogravimétrica corresponden en una primera etapa, a la pérdida de peso que equivale a un poco más que 6 moléculas de agua, el exceso probablemente se deba a que el compuesto cristalino absorbe humedad del ambiente. En la segunda etapa se pierden otras 4 moléculas de

agua y probablemente algunos productos volátiles de descomposición por descarboxilación del compuesto que elimina CO y CO_2 (92, 93). Finalmente sobreviene la destrucción total del compuesto a una temperatura mayor a la que descompone el EDTA (94, 95). En general, estos resultados concuerdan con los obtenidos por E. Lazzarini y A.L. Fantola Lazzarini⁽¹⁾. Por otro lado, la gráfica del análisis térmico diferencial fundamenta el hecho de que el compuesto se deshidrata mostrando un pico endotérmico de 190 a 200°C (92, 96) y un pico exotérmico a 350°C, probablemente debido a reacciones de pirólisis⁽⁹⁷⁾. Por lo que respecta al análisis termogravimétrico del compuesto tetrahidratado, la derivada de la curva termogravimétrica mostró únicamente un máximo a la temperatura en la que el compuesto pierde 4 moléculas de agua de cristalización. De los datos obtenidos por termogravimetría no se puede concluir en qué posición se localiza el agua de cristalización en la molécula⁽⁹⁸⁾.

d) Difracción de rayos X.

Durante la investigación bibliográfica de las publicaciones especializadas en difracción de rayos X no se encontraron gráficas ni datos referentes al compuesto de cobalto que nos ocupa. Las gráficas de difracción de rayos X en polvos que se presentan en esta tesis nos muestran que el compuesto sintetizado en el laboratorio es cristalino, característica que se ve ligeramente modificada a partir de una dosis gamma de 350 KGy. Sin embargo si el

compuesto se calienta se observan dos efectos, uno debido a la pérdida de agua de cristalización que se manifiesta por la desaparición de algunos picos en el diagrama de rayos X y otro es la distorsión de la estructura debido a la agitación térmica, que se manifiesta como pequeñas variaciones en las distancias interplanares, las cuales se traducen en un ensanchamiento de los picos. Cuando la temperatura aumenta el movimiento térmico se ve incrementado y el arreglo molecular pierde su estructura cristalina dando lugar a la formación de un compuesto amorfo.

a) Análisis elemental.

Quedó demostrada la pureza del compuesto.

3. Estabilidad del compuesto de valencia mixta.

Se comprobó que el complejo aniónico $[\text{Co}^{\text{III}} \text{EDTA}]^-$ es estable en solución acuosa y no presenta ningún cambio después de su paso a través de la resina de Intercambio catiónico, ya que el Co de ese grupo no se adsorbió.

La técnica para obtener el compuesto tetrahidratado a partir del decahidratado no modificó el complejo aniónico.

La estabilidad química y radioquímica se comprobó por la obtención de valores reproducibles de la densidad óptica y del porcentaje de actividad, considerando el error estadístico experimental.

Además, el compuesto no sufre autorradiólisis o intercambio

isotópico a temperatura ambiente, lo cual favorece la cuantificación de los experimentos isocrónos e isotérmicos.

4. Tratamientos aplicados al compuesto de valencia mixta para observar el intercambio isotópico.

De los experimentos preliminares realizados con el compuesto decahidratado colocado en tubo abierto y sometido a diversos tratamientos, se encontró una descomposición del anión, una deshidratación del compuesto y un intercambio muy pequeño. K. S. Venkateswarlu (31) así como otros autores, han observado que el agua de hidratación afecta las reacciones de recocido térmico e intercambio acelerando estos procesos. En el presente caso la deshidratación del compuesto no favoreció la reacción de intercambio.

Como una consecuencia de los resultados anteriores se prosiguió con la aplicación de los diversos tratamientos en el compuesto tetrahidratado colocado en tubo sellado. La descomposición del anión con el incremento de la temperatura fue mucho más notable que con la dosis de radiación gamma. La atmósfera en la que se llevaron a cabo los tratamientos parece no tener influencia en la descomposición del anión, ya que se obtuvieron resultados similares en vacío y en atmósfera de nitrógeno.

El intercambio del cobalto en el compuesto tetrahidratado fue pequeño, aún después de hacer la corrección por descomposición.

Probablemente la causa principal fue la deshidratación producida en el compuesto antes de aplicar los tratamientos. Sin embargo, la atmósfera en la que se realizó el experimento sí tuvo influencia, resultando un mayor intercambio en las muestras tratadas en vacío que en nitrógeno.

La radiación ionizante parece no afectar a la reacción de intercambio en este sistema, conclusión a la que se llegó después de hacer la corrección por descomposición del anión y calcular la desviación estándar.

Por lo que respecta al compuesto decahidratado sometido a los diferentes tratamientos en tubo sellado con atmósfera de aire, se observó que la descomposición del anión aumenta al incrementar la dosis de radiación gamma y el calentamiento durante una hora. En este último caso el proceso empieza a partir de 93°C, temperatura que corresponde al inicio de la deshidratación según la derivada de la curva termogravimétrica, después la descomposición se incrementa lentamente hasta 127°C y notablemente después llegando a ser casi del 100% a 166°C. Una probable explicación de este hecho es que se hayan desligado 6 moléculas de agua de hidratación, que al permanecer libres en la red cristalina interactúan con ella para dar paso a una desorganización de los átomos que la constituyen.

Sin embargo la radiación gamma no produce tan notable descomposición. Probablemente los productos radiolíticos formados sean moléculas ionizadas y excitadas o moléculas deficientes en ligandos

que pueden rendir cobalto libre por la degradación molecular o la acción de los electrones secundarios en los grupos carboxílicos y aminos⁽⁸⁹⁾.

Por lo que concierne al intercambio isotópico del cobalto en el compuesto decahidratado marcado en la posición catiónica no se presentó como consecuencia de un tratamiento por calentamiento desde temperatura ambiente hasta 166°C. Este hecho indica que la agitación térmica no produce el tipo de defectos necesarios para provocar el intercambio.

Cuando las muestras se irradiaron y calentaron a temperaturas menores que 100°C tampoco se encontró intercambio, probablemente sea debido a que no se forman los defectos necesarios y exista un cierto impedimento estérico para que la reacción de intercambio se lleve a efecto.

En cambio cuando las muestras se irradiaron y calentaron en el intervalo de temperatura de 100 a 127°C, se presentó un considerable intercambio. Una posible explicación de este hecho es que al existir una deshidratación, se promueva un rearrreglo de la estructura cristalina modificando los defectos producidos por las diferentes dosis de radiación gamma administradas al cristal antes de ser calentado. Esta irradiación podría originar un movimiento de electrones, vacancias y átomos de cobalto en estado excitado, de tal manera que estos últimos queden desplazados a posiciones anormales en la red. Posteriormente podrían recuperar su sitio normal en la red por la agitación térmica y la pérdida de agua, ayudados por el movimiento de los brazos del quelante posiblemente ionizado por el efecto de la

radiación gamma. De esta forma el cobalto catiónico puede quedar atrapado en la jaula del quelante que ha dejado libre un átomo de cobalto proveniente del anión dando origen al intercambio.

A temperaturas mayores que 127°C como la descomposición predomina, no se puede aceptar la existencia de una reacción de intercambio.

Por otro lado, en el compuesto decahidratado marcado en la posición aniónica se detectó un intercambio en condiciones muy restringidas de irradiación y calentamiento, ya que el anión siendo muy sensible a estos tratamientos provoca una descomposición que falsea los resultados experimentales.

En todos los casos en que f fue mayor que la unidad se atribuyó al aumento de la actividad del ^{60}Co proveniente de la descomposición del anión, ya que en principio f , la fracción que aún no ha intercambiado, no puede ser mayor que 1.

El resultado más importante es que la reacción de intercambio isotópico del cobalto en el sistema estudiado ocurre en ambas direcciones o sea de la posición catiónica a la aniónica y viceversa.

La rapidez con la que se lleva a cabo la reacción de intercambio se estudió a las temperaturas de 100 y 110°C, en este último caso el proceso está definido.

La descomposición del compuesto aumenta conforme se incrementa el tiempo de calentamiento y la dosis de radiación gamma. Es de hacerse notar que el porcentaje de descomposición del compuesto

Irradiado disminuye si se calienta a 110°C por intervalos de tiempo cortos, incrementándose a partir de una hora de calentamiento. Probablemente hay un recocido por calentamiento de los defectos obtenidos por la radiación gamma.

De los resultados de la fracción que aún no ha intercambiado, se observa que su disminución es rápida y alcanza un valor mínimo a las 8 horas de calentamiento para las dosis de radiación experimentadas. Con tiempos de calentamiento mayores, esa fracción aumenta hasta llegar a un valor límite que permanece constante.

El intercambio inicialmente es un proceso rápido que probablemente involucre tanto el movimiento de electrones de los defectos producidos por la radiación ionizante, que compiten en la reacción de intercambio y en la reformación del sistema, como la deshidratación debida al calentamiento del compuesto que implica un rearrreglo de la red. Estos defectos son los necesarios para llevar a cabo la completa reacción de intercambio del cobalto en el sistema.

De los datos isócronos e isotérmicos de las muestras irradiadas se deduce que el intercambio es real y está íntimamente relacionado con el proceso de descomposición. Si se considera que muchas moléculas presentan una descomposición reversible y solamente una pequeña proporción de ellas sufre la descomposición, la reformación de las moléculas restantes conducirá al intercambio.

Las cinéticas del intercambio y la descomposición posible-

mente tengan la misma energía de activación, asumiendo un proceso de primer orden, pero el proceso de intercambio tendría un factor de frecuencia preexponencial mayor. Así que, el intercambio puede ser la reacción más importante en un intervalo de temperatura justamente anterior a la temperatura de descomposición.

C O N C L U S I O N E S

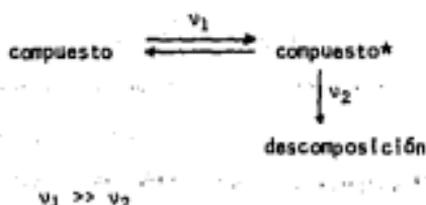
Del trabajo reseñado en esta tesis se derivan las conclusiones siguientes:

- 1) El compuesto en estudio $\text{Co}^{\text{II}} [\text{Co}^{\text{III}} \text{EDTA}]_2$ cristaliza con 10 moléculas de agua. Por descomposición térmica se obtiene el compuesto tetrahidratado. A temperaturas mayores que 220°C se produce el compuesto anhidro con descomposición de éste.
- 2) Se encuentra una descomposición similar si el compuesto tetrahidratado se somete a irradiación y calentamiento tanto en atmósfera de nitrógeno como en vacío.
- 3) El intercambio en el compuesto tetrahidratado es más evidente en vacío que en atmósfera de nitrógeno.
- 4) El compuesto decahidratado por efecto del calentamiento en tubo sellado sufre mayor descomposición que en tubo abierto, ya que en este caso el compuesto al deshidratarse libera el agua al ambiente.
- 5) En el compuesto decahidratado se presenta un verdadero intercambio, puesto que se observa en ambas direcciones.
- 6) Es necesario efectuar la corrección por descomposición para evidenciar la reacción de intercambio.

7) La reacción de intercambio se lleva a cabo con una rapidez que puede medirse y se presenta a una temperatura menor que aquella en la que predomina la descomposición.

8) La radiación ionizante es necesaria para el proceso de intercambio, pero solamente tiene un pequeño efecto en su rapidez.

9) De las conclusiones cuantitativas se sugiere la siguiente interpretación. Posiblemente la descomposición y el intercambio son reacciones con una misma energía de activación (E_{act}), pero el intercambio tiene un factor de frecuencia mayor:



APENDICE (99)

Método para calcular el valor de f , fracción que aún no ha intercambiado, en el compuesto $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6 [\text{Co EDTA}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Caso I. Cuando la descomposición asociada es despreciable, la fracción f puede determinarse haciendo las siguientes consideraciones.

Si a_a^0 = actividad inicial en el anión.

a_c^0 = actividad inicial en el catión.

a_a^t = actividad en el anión después de un tratamiento.

a_c^t = actividad en el catión después de un tratamiento.

a_a^∞ = actividad en el anión en el equilibrio.

a_c^∞ = actividad en el catión en el equilibrio.

Por lo tanto:

$$a_a^0 + a_c^0 = a_a^t + a_c^t = a_a^\infty + a_c^\infty$$

En el caso de tener el catión marcado

$$a_c^0 \gg a_a^0 \quad \cdot \cdot$$

$$a_c^\infty = \frac{1}{2} \quad a_a^\infty = \frac{a_c^0 + a_a^0}{3}$$

Por consiguiente:

$$a_a^m = \frac{2}{3} (a_c^o + a_a^o)$$

y por lo tanto:

$$f = \frac{a_a^m - a_a^t}{\frac{2(a_c^o + a_a^o)}{3} - a_a^o} =$$

$$= \frac{2 a_c^o + 2 a_a^o - 3 a_a^t}{2 a_c^o + 2 a_a^o - 3 a_a^t} =$$

$$= \frac{2 a_c^o + 2 a_a^o - 3 a_a^t}{2 a_c^o - a_a^o}$$

Otra forma de calcular f es a partir de las fracciones de actividad (α) determinadas en el anión:

$$\alpha_a^o = \frac{a_a^o}{a_c^o + a_a^o}$$

$$\alpha_a^t = \frac{a_a^t}{a_c^o + a_a^o}$$

Entonces:

$$f = \frac{1 - \frac{3}{2} a_a^t}{1 - \frac{3}{2} a_a^o}$$

Caso II. Cuando la descomposición asociada es considerable el valor f deberá corregirse. El valor de la fracción, corregida por descomposición, que aún no ha intercambiado (f_c) puede calcularse de la siguiente forma, considerando el compuesto marcado en la posición catiónica.

Si se representa por d a la fracción de descomposición del anión, en una primera aproximación se puede suponer que la reacción de intercambio se presenta primero y después el compuesto se descompone parcialmente, es decir el intercambio y la descomposición son secuenciales y no simultáneas.

Si se designa a la actividad ideal del anión antes de la descomposición como a_a^i , entonces la actividad del anión obtenida después de un tratamiento, a_a^t , será menor que la actividad ideal antes del intercambio:

$$a_a^t = a_a^i (1 - d)$$

Una corrección de este tipo sobreestima el valor de a_a^i , ya que alguna descomposición de hecho ocurre en el momento

del intercambio, por lo que la actividad del anión es mucho menor que a_a^i .

Sabiendo que hay 2 átomos de cobalto en el anión por un átomo de cobalto en el catión, después de la descomposición por mol del compuesto se tiene una cantidad de cobalto igual a $2(1-d)$ para el anión y $(1+2d)$ para el catión.

Por consiguiente:

$$a_a^m = \frac{2(1-d)}{1+2d} a_c^m$$

Si

$$\epsilon = \frac{2(1-d)}{1+2d}$$

Entonces:

$$a_a^m + a_c^m = a_a^o + a_c^o = a_a^o \left(1 + \frac{1}{\epsilon}\right)$$

De aquí:

$$a_a^m = \frac{\epsilon}{\epsilon+1} (a_a^o + a_c^o) =$$

$$= \frac{\epsilon}{\epsilon + 1} (a_a^o + a_c^o) =$$

$$= \lambda (a_a^o + a_c^o)$$

donde $\lambda = \frac{\epsilon}{\epsilon + 1}$

Ahora si:

$$f = \frac{a_a^m - a_a^i}{a_a^m - a_a^o} = \frac{\lambda (a_a^o + a_c^o) - a_a^i}{\lambda (a_a^o + a_c^o) - a_a^o} =$$

$$= \frac{\lambda - \frac{a_a^i}{a_a^o + a_c^o}}{\lambda - \frac{a_a^o}{a_a^o + a_c^o}}$$

como $a_a^i = \frac{a_a^i}{1-d}$ y $\lambda = \frac{2(1-d)}{3}$

Entonces:

$$f_c = \frac{\frac{2}{3}(1-d) - \frac{\alpha_a^t}{\alpha_a^o + \alpha_c^o} \cdot \frac{1}{1-d}}{\frac{2}{3}(1-d) - \frac{\alpha_a^o}{\alpha_a^o + \alpha_c^o}}$$

Si se consideran las fracciones de la actividad la expresión anterior se reduce a:

$$f_c = \frac{1 - \frac{3}{2} \alpha_a^t \cdot \frac{1}{(1-d)^2}}{1 - \frac{3}{2} \alpha_a^o \cdot \frac{1}{(1-d)}}$$

El verdadero valor de la fracción que aún no ha intercambiado debe estar comprendido entre los valores calculados según los casos I y II.

Si no se efectúan las correcciones por descomposición, el verdadero valor de la fracción que aún no ha intercambiado deberá estar entre los valores de f que se obtengan del compuesto marcado en el catión y del marcado en el anión, tratados bajo condiciones idénticas.

Bibliografía

- 1.- E. Lazzarini, A. L. Fantola Lazzarini.
J. Inorg. nucl. Chem., 37, 407 (1975).
- 2.- A. G. Maddock.
"Exchange Reactions in the Solid State"
Conferencia plenaria del "II Simposio de Química Nuclear, Radioquímica y Química de Radiaciones", México, D. F., 1978, Publ. CEN-UNAM. Serie Química 2-79 (1979).
- 3.- A. G. Maddock.
"Aspectos Químicos de la Ciencia Nuclear"
CNEN (1966), México, D.F.
- 4.- G. Stocklin.
Chimie des Atomes Chauds.
Masson et C^{ie} Editeurs
Paris (1972).
- 5.- A. G. Maddock.
Inorganic Chemistry
H. J. Emeleus F.R.S. Butterworths London University
Park Press., 8, 274 (1975).
- 6.- L. Szilard, T. A. Chalmers.
Nature, 134, 462 (1934).
- 7.- G. Harbottle, N. Sutin.
J. Phys. Chem., 62, 1344 (1958).
- 8.- G. Harbottle, N. Sutin.
Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry.
H. J. Emeleus, A.G. Sharpe., Academic Press. N.Y., 1, 267 (1959).

- 9.- S. Kaucič, M. Vlatković
Croat. Chem. Acta., 35, 305 (1963).
- 10.- D. J. Apers, K. E. Collins, C. H. Collins, Y. F. Ghoos,
P. C. Capron.
Radiochim. Acta, 3, 18 (1964).
- 11.- C. H. Collins, K. E. Collins, Y. F. Ghoos, D. J. Apers.
Radiochim. Acta, 4, 211 (1965).
- 12.- A. V. Bellido, D. R. Wiles.
Radiochim. Acta, 12, 94 (1969).
- 13.- S. Khorana, D. R. Wiles.
J. Inorg. nucl. Chem., 31, 3387 (1969).
- 14.- S. Khorana, D. R. Wiles.
J. Inorg. nucl. Chem., 33, 1589 (1971).
- 15.- B. Mahieu, D. J. Apers, P. C. Capron.
Radiochim. Acta, 16, 100 (1971).
- 16.- P. Gutlich, K. Flohlich, S. Odar.
J. Inorg. nucl. Chem., 33, 307 (1971).
- 17.- C. H. Collins, R. E. Ackerhalt, K. E. Collins.
Radiochim. Acta, 17, 73 (1972).
- 18.- M. I. Stanouli.
Radiochim. Acta, 23, 6 (1976).
- 19.- M. I. Stanouli.
Radiochim. Acta, 23, 173 (1976).
- 20.- T. G. Ladrielle, M. A. Cogneau, D. J. Apers.
Radiochim. Acta, 22, 173 (1975).
- 21.- V. Ramshesh.
J. Inorg. nucl. Chem., 31, 3878 (1969).

- 22.- I. Galnar, A. Ponta.
J. Inorg. nucl. Chem., 33, 2291 (1971).
- 23.- E. Lazzarini, A. L. Fantola-Lazzarini, T. Annoni.
Radiochim. Acta, 13, 156 (1970).
- 24.- T. Annoni, E. Lazzarini.
Energia Nucleare, 17, 551 (1970).
- 25.- S. Sen Gupta.
Indian J. Chem., 7, 818 (1969).
- 26.- J. Shankar, S. Sen Gupta.
Indian J. Chem., 7, 794 (1969).
- 27.- S. Khorana, A. Nath
J. Inorg. nucl. Chem., 31, 1283 (1969).
- 28.- S. P. Vaish
J. Inorg. nucl. Chem., 32, 2082 (1970).
- 29.- A. Nath, S. Khorana, P. K. Mathur, S. Sarup.
Indian J. Chem., 4, 51 (1966).
- 30.- K. S. Venkateswarlu, K. Kishore.
Radiochim. Acta 15, 70 (1971).
- 31.- K. S. Venkateswarlu.
Government of India Atomic Energy Commission
B.A.R.C. 446 (1969).
- 32.- K. S. Venkateswarlu, K. Kishore
J. Inorg. nucl. Chem., 30, 320 (1968).
- 33.- A. Nath, S. Khorana, P. K. Mathur, S. Sarup.
Government of India Atomic Energy Commission
A. E. E. T. 216 (1965).
- 34.- S. Khorana, A. Nath.
J. Phys. Chem. Solid., 28, 1081 (1967).

- 35.- J. Shankar
Government of India Atomic Energy Commission
B.A.R.C. 34B (1968).
- 36.- A. Nath, S. P. Vaish.
J. Chem. Phys., 46, 4660 (1967).
- 37.- A. Nath, M. P. Klein
Nature, 224, 794 (1969).
- 38.- A. Nath, M. P. Klein, W. Kündig, D. Lichtenstein
Proc. Fifth Mossbauer Meeting. Pag. 163
New York (1969).
- 39.- V. Ramshesh, K. S. Venkateswarlu, J. Shankar
J. Inorg. nucl. Chem., 34, 2121 (1972).
- 40.- V. Ramshesh, M. C. Anthony, K. S. Venkateswarlu
Radiochem. Radioanal. Letters., 11, 93 (1972).
- 41.- A. Rusi
J. Phys. Chem. Solids, 30, 187. (1969).
- 42.- R. Jagannathan, H. B. Mathur
J. Inorg. nucl. Chem., 30, 1663 (1968).
- 43.- D. L. Aalbers, H. E. LeMay
Inorg. Chem., 13, 940 (1974).
- 44.- F. A. Long, S. S. Jones, M. Burke
Brookhaven Conf. Rept BNL-C-8-No. 2, 106 (1948).
- 45.- A. G. Maddock
Hot Atom Chemistry Status Report. Pag 33
I.A.E.A. Vienna, 1975.
- 46.- T. Andersen, G. Sorensen
Trans. Faraday. Sec., 62, 3427(1966).
- 47.- H. Cogneau, G. DupiStre, J. I. Vargas
J. Inorg. nucl. Chem., 34, 3021 (1972).

- 48.- A. G. Maddock
"Specials Topics in Radiochemistry"
"Exchange Reactions in the Solid State"
Publ. CEN-UNAM, Serie Química 1-79 (1979), México, D.F.
- 49.- E. Lazzarini, A. L. Fantola Lazzarini
J. Inorg. nucl. Chem., 34, 817 (1972).
- 50.- E. Lazzarini, A. L. Fantola Lazzarini
J. Inorg. nucl. Chem., 36, 3673 (1974).
- 51.- E. Lazzarini, A. L. Fantola Lazzarini
J. Inorg. nucl. Chem., 38, 657 (1976).
- 52.- E. Lazzarini, A. L. Fantola Lazzarini.
J. Inorg. nucl. Chem., 39, 1233 (1977).
- 53.- S. Fernández Valverde, G. Duplâtre, A. G. Maddock.
J. Inorg. nucl. Chem., 40, 999(1978).
- 54.- S. Fernández Valverde, G. Duplâtre.
Radiochim Acta, 24, 121 (1977).
- 55.- S. K. Nyarku
Ph. D. Thesis, University of Cambridge, U.K. (1979).
- 56.- S. K. Nyarku, A. H. Passaglia Schuch, A. G. Maddock
Inorg. Nucl. Chem. Letters., 15, 69 (1979).
- 57.- M. B. Robin, P. Day.
Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry
H. J. Emeléus, A. G. Sharpe. Academic Press. N.Y., 10,
248 (1967).
- 58.- E. Zintl, A. Rauch
Ber. Dunt. Chem. Ges., 57, 1739 (1924).
- 59.- A. Turco, L. Mazzoni
Ann. Chim. (Rome)., 43, 853 (1953).

- 60.- J. E. Whitney, C. I. Browne, H. H. Mc Connell, N. Davidson
Brookhaven Conf. Rept BNL-C-8, No. 2, 196 (1948).
- 61.- A. H. W. Aten, H. Steinberg, D. Heymann, A. Fontijn
Rec. Trav. Chim., 72, 94 (1953).
- 62.- R. E. Mc Carley, D. S. Martin, Jr., L. T. Cox.
J. Inorg. nucl. Chem. 7, 113 (1958).
- 63.- R. C. Thompson
J. Amer. Chem. Soc., 70, 1045 (1948).
- 64.- A. W. Adanson, K. S. Vorres.
J. Inorg. nucl. Chem., 3, 206, (1956).
- 65.- A. G. Maddock
Physical Chemistry and Advanced Treatise
Ed. H. Eyring., Academic Press, N. Y., 7, 474, (1975).
- 66.- J. I. Vargas, A. G. Maddock
Chemical Effects of Nuclear Transformations in
Inorganic Systems.
Ed. G. Harbottle, A. G. Maddock. North-Holland, Publ.
Co. 26, 461 (1979).
- 67.- V. Vand
Proc. Phys. Soc., 55, 222 (1943).
- 68.- W. Primak
Phys. Rev., 100, 1677 (1955).
- 69.- W. Primak
J. Appl. Phys., 31, 1524, (1960).
- 70.- R. H. Kimmel, D. R. Uhlmann
J. Appl. Phys., 40, 4254, (1969).
- 71.- S. Kirschner
Inorganic Synthesis, 5, 186 (1957)

- 72.- G. Schlessinger
Inorganic Synthesis, 6, 189 (1960).
- 73.- M. Mori, M. Shibata, E. Kyuno, H. Nakajima
Bull. Chem. Soc. Japan., 29, 887 (1956).
- 74.- H. Yang, C. L. Tseng
Int. J. Appl. Radiat. Isotopes., 24, 639 (1973).
- 75.- J. Shankar and S. Srinivasar
Proc. Nucl. Radiation, Chem. Symp. Bombay.
118 (1964).
- 76.- G. L. Stucky, R. W. Kiser
Radiochim. Acta., 11, 5 (1969).
- 77.- A. I. Vogel
Química Analítica Cualitativa
Ed. Kapelus (1969).
- 78.- J. L. Iturbe, S. Bulbulian
Informe Técnico G. A. C. 79-01-23-XI-79
INEN, México.
- 79.- K. A. Connors
A Textbook of Pharmaceutical Analysis
Wiley (1967).
- 80.- L. Razo, M. Asonzo
Curso "Análisis Termogravimétrico,
Universidad Autónoma Metropolitana,
Iztapalapa, México, D. F. (1975).
- 81.- Instruction Manual Gamma Beam 650
Cobalt 60 Irradiator Type IR31
Atomic Energy of Canada Limited. (1970).
- 82.- C. Archundia, R. Herrera, I. García
Rev. Mex. Ffs., 24, FA127 (1975).

- 83.- P. Pascal
Nouveau Traite de Chimie Minérale
Tome XVIII, Pag. 672.
- 84.- V. G. Schwarzenbach
Helv. Chim. Acta., 32, 839 (1949).
- 85.- K. L. Cheng, P. F. Lott.
Anal. Chem., 28, 462 (1956).
- 86.- W. H. Woodruff and D. W. Margerum
Inorg. Chem., 12, 958 (1973).
- 87.- J. T. Chuang, C. L. Tseng, M. H. Yang
Int. J. Appl. Radiat. Isotopes., 26, 662 (1975).
- 88.- D. T. Sawyer, P. J. Paulsen
J. Am. Chem. Soc., 81, 816 (1959).
- 89.- M. H. Yang, J. C. Mei, H. S. Huang.
Radiochim., Acta, 22, 166 (1975).
- 90.- D. H. Busch, J. C. Ballar
J. Am. Chem. Soc., 75, 4574 (1953).
- 91.- K. Nakamoto
Infrared Spectra of Inorganic and Coordination
Compounds
Wiley, New York (1963).
- 92.- L. H. Morris, R. W. Danham, W. M. Wendlandt
J. Inorg. nucl. Chem., 20, 274 (1961).
- 93.- T. R. Bhat, R. K. Iyer
J. Inorg. nucl. Chem., 29, 179 (1967).
- 94.- W. M. Wendlandt
Anal. Chem., 32, 848 (1960).
- 95.- C. Duval
Anal. Chim. Acta., 16, 545 (1957).

- 96 .- R. G. Charles
J. Inorg. nucl. Chem., 28, 407 (1966).
- 97 .- W. M. Wendlandt, G. R. Horton
Nature, 187, 769 (1960).
- 98 .- R. H. Nuttall, D. M. Stalker
J. Inorg. nucl. Chem., 40, 39 (1978).
- 99 .- Comunicación personal del Dr. A. G. Maddock
Universidad de Cambridge, U. K.