

## Tesis de Posgrado

# Determinación del período del tecnecio 105

Flegenheimer, Juan G.

1954

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

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

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

**Cita tipo APA:**

Flegenheimer, Juan G.. (1954). Determinación del período del tecnecio 105. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0806\\_Flegenheimer.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0806_Flegenheimer.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Flegenheimer, Juan G.. "Determinación del período del tecnecio 105". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1954.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0806\\_Flegenheimer.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0806_Flegenheimer.pdf)

R. 806 FCFN-BA 1.19.5

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

TESIS presentada para optar al título de Doctor en Química, por Juan G. Flegenheimer, apadrinada por Prof. Dr. W. Seelmann-Eggebert, Cátedra de Química Nuclear.

DETERMINACION DEL PERIODO DEL TECNECIO 105.

RESUMEN:

Se describe la determinación del período de semidesintegración del emisor beta negativo, tecnecio 105, uno de los productos de la fisión del uranio, por medición de su sustancia hija, el rutenio 105.

Se estudiaron previamente los métodos de separación aplicables a los productos de fisión de números atómicos 42,43 y 44. Se eligieron los más convenientes para la determinación del período buscado.

Se describen métodos radioquímicos de separación usando portadores. Los factores de separación y los rendimientos químicos fueron determinados mediante indicadores activos.

Con el método elegido y haciendo separaciones a intervalos, se halló 10,5 minutos para el período buscado. La pureza de las precipitaciones de tecnecio respecto de rutenio absorbido fué controlada agregando rutenio 106 como indicador.

*Seelmann*

*J. Flegenheimer*

Prof. Dr. W. SEELMANN EGGERBERT

*Resum. de Tesis 806*

FOFRA

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DETERMINACION DEL PERIODO  
DEL TECNECIO 105.

TESIS presentada para optar al título de  
Doctor en Química.

Por Juan G. Flegenheimer

TESIS: 806

Padrino de tesis: Prof. W. Seelmann-Eggebert  
Cátedra de Química Nuclear.

1954

Al Profesor León Fischman,

por lo mucho que le  
deben sus ex-alumnos.

SE AGRADECE AL SR. SECRETARIO GENERAL DE LA COMISION NACIONAL DE LA ENERGIA ATOMICA, CAPITAN DE NAVIO PEDRO E. IRAOLAGOITIA, EL APOYO PRESTADO A ESTA TESIS, QUE FUE REALIZADA INTEGRAMENTE EN LOS LABORATORIOS DE RADIOQUIMICA DE LA COMISION.

Se dan las gracias al Prof. W. Seelmann-Eggebert, quien ha dirigido esta tesis, por su colaboración, y por haber dado siempre el consejo oportuno en los momentos difíciles.

Al Prof. A. H. W. Aten, junior, se agradece su interés demostrado en este trabajo, sus consejos, y especialmente el haber puesto a nuestra disposición el cloruro de tetrafenil-arsonio, sin el cual este trabajo no hubiera podido realizarse.

Se agradece al Sr. G. B. Baró por sus indicaciones sobre algunas de las separaciones químicas, al Ing. N. Nussis su apoyo prestado en establecer los tiempos de separación y los rendimientos en las precipitaciones del Ru, y a todo el grupo de Alta Tensión de la Comisión por las irradiaciones.

## INDICE

	página
Introducción	1
Elementos producidos en la fisión del uranio	1
El Tecnecio, elemento número 43	2
La química del Tecnecio	3
Métodos radioquímicos para los isótopos del Tecnecio en la fisión	4
Búsqueda de métodos químicos para las separa- ciones de Mo, Tc y Ru	6
Métodos para la separación del Mo	7
Métodos para la separación del Tc	11
Métodos para la separación del Ru	13
Métodos para la determinación del período del Tc 105	15
Comprobación de la existencia del Tc 105	16
Determinación del período del Tc 105	20
Conclusiones finales	24
Bibliografía	25

	entre páginas
Figura 1	2 - 3
Figura 2	5 - 6
Figura 3	17 - 18
Figura 4	20 - 21
Figura 5	22 - 23

## INTRODUCCION.

El objeto de la presente tesis es la determinación más exacta del período del tecnecio de número de masa 105, que se produce en la fisión del uranio. Existe una sola referencia bibliográfica, donde se consigna su período como de aproximadamente 15 minutos, establecido en 1943 por W. Seelmann-Eggebert y H.J. Born. (cita bibliog. 1) Su número de masa es conocido pues produce por desintegración el Rutenio 105 cuyo número de masa se ha establecido con seguridad.

En las publicaciones norteamericanas que salieron después de la segunda guerra mundial, como los tres tomos de "The Fission Products" por Ch. Coryell y N. Sugarman, no se consignan datos más exactos para este período, como tampoco en las tablas de isótopos posteriores como la del Review of Modern Physics del mes de abril 1953, donde el único dato que figura es el de "período cierto". (cita bibliog. 2)

## Elementos producidos en la fisión del uranio.

Después del descubrimiento de la fisión del uranio en 1939 por O. Hahn y F. Strassmann, se estableció que los elementos producidos estaban comprendidos entre los números atómicos 30 (cinc) y 63 (europio), con números de masa que varían entre 72 y 160 aproximadamente. Actualmente estos límites se han ampliado algo, habiéndose podido comprobar por ejemplo un isótopo del hafnio (número atómico 72) entre los productos de fisión. La formación relativa de estos productos de fisión es muy variable; si se representa la curva de la abundancia relativa de los productos de fisión con neutrones térmicos (energía menor de 1 e.v.), se observan dos

máximos, uno cerca del número de masa 96 y el otro cerca de 138. (Fig. 1) Estos máximos se hacen menos pronunciados para la fisión con neutrones rápidos. (energía mayor de 1 Mev.)

### El Tecnecio, elemento número 43.

Ya en 1871 Mendeleeff predijo la existencia del elemento 43. Cuando en 1913 el sistema periódico tuvo la base firme de la ley de Moseley, se vió que uno de los elementos que todavía faltaban era el de número atómico 43, situado entre el manganeso y el renio en la columna de los elementos heptavalentes. Desde entonces, varios investigadores creyeron haber descubierto el elemento faltante, siendo el caso más conocido el de W. Noddaek, I. Tacke y O. Berg, quienes lo llamaron masurio, símbolo Ma, que figura todavía en los sistemas periódicos viejos.

Los verdaderos descubridores del elemento 43 fueron C. Perrier y E. Segré quienes en 1937 lo aislaron en cantidades imponderables por el método de los indicadores, de una chapa de molibdeno irradiada en un ciclotrón. El nombre de Tecnecio propuesto por ellos, debido a la forma artificial de obtener este elemento, ha sido aceptado por la Unión Internacional de Química.

Por las reglas sobre la estabilidad de núcleos atómicos se puede predecir que no existen isótopos estables del tecnecio. De los períodos del tecnecio conocidos hasta ahora, solo el que corresponde al número de masa 97 tiene una probabilidad de ser lo suficientemente largo como para poder existir aún en la naturaleza. Puede asegurarse que en los reactores nucleares se han producido ya varios kilogramos del nuevo elemento, ya que el período del Tc 99 producido en la fisión es de aproximadamente doscientos mil años.

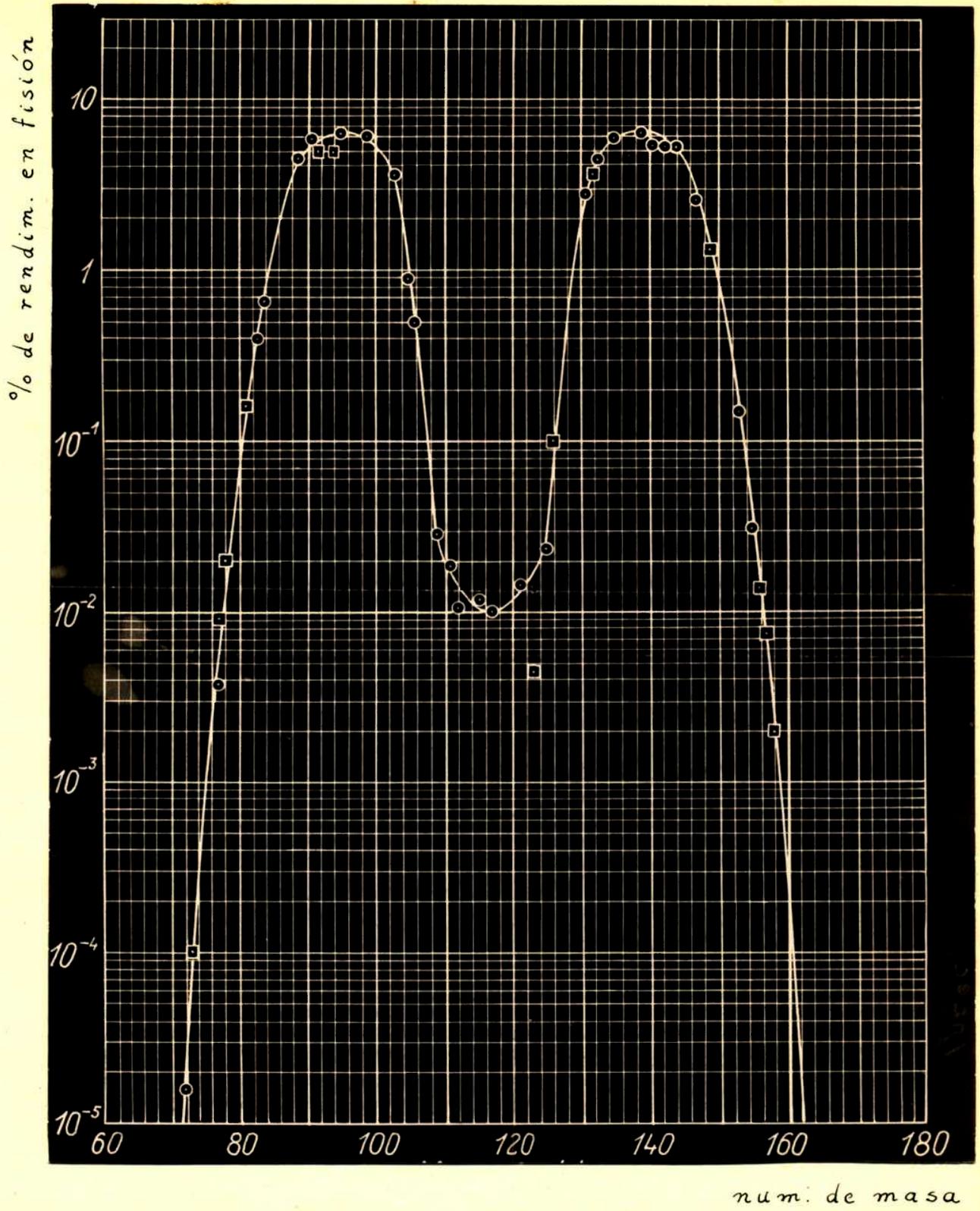


FIG. 1

### La química del Tecnecio.

Aunque desconocido hasta el año 1937, puede decirse que la química del Tc se conoce relativamente bien gracias a los estudios hechos con cantidades imponderables (tracers) primero, y en escala de macro-química después. (citas bibliog. 3 hasta 7)

Se ha obtenido el elemento Tc, por reducción de su sulfuro en corriente de hidrógeno. Se demostró (cita bibliog. 8) que el metal tiene estructura hexagonal, siendo isomorfo con el Re, y que tiene una densidad de 11,49.

El metal puede oxidarse a un óxido rosado volátil en una corriente de oxígeno a alta temperatura. Muy probablemente se trata del óxido superior del Tc.

Sus propiedades en soluciones se parecen más a las del Re que a las del Mn. Los estados de oxidación 2, 4, 5, 6 y 7, todos positivos, se han confirmado y existe un estado menos uno, es decir al estado de anión, probable. (cita bibliog. 4)

El estado mejor conocido es el del ion  $\text{TcO}_4^-$ . El Tc puede cristalizarse junto con el perrenato de potasio y coprecipitar con los perrenatos de tetrafenil-arsonio y de nitrón. El sulfuro de Tc heptavalente, insoluble en medio ácido, se ha obtenido en cantidades pesables, así como también el pertecneciato de amonio, que por calcinación da el óxido.

La existencia del Tc 6 positivo se ha comprobado por polarografía así como también la del estado 5 positivo.

Del estado 4 positivo se conocen varios compuestos. Se han preparado cantidades ponderables del dióxido por electrodeposición. Igualmente que el Re (y también el Mo) el Tc puede extraerse con éter de una solución 3 N en ácido clorhídrico complejando con sulfocianuro, si se reduce el estado 7 positivo a 4 positivo por medio

del ion Sn divalente.

La propiedad del Tc de ser fácilmente destilable en ciertas condiciones ha sido usada ampliamente en la investigación de este elemento. Igual que el Re, el Tc es destilado en forma de óxido, de una solución de ácido sulfúrico y perclórico caliente. Si se usa ácido sulfúrico solamente, el Re es destilado primero. El cloruro de Tc es menos volátil que el de Re, pues se pueden separar ambos por medio de la destilación a partir de una solución de ácido sulfúrico por una corriente de HCl a 200 °C, con lo cual solo destila el Re.

Resumiendo podemos decir que la química del Tc se asemeja más a la del Re que a la del Mn.

Sus principales diferencias con el Mn son las siguientes: el Tc es precipitado de las soluciones ácidas por el ácido sulfhídrico; no es coprecipitado con el dióxido de manganeso; tiene un óxido volátil a baja temperatura.

Del Re se distingue por lo siguiente: mientras el sulfuro de Re precipita aún de las soluciones fuertemente clorhídricas, el sulfuro de Tc no precipita cuantitativamente si la acidez es mayor de 5 N; en las destilaciones con ácido sulfúrico y un oxidante, el Tc pasa antes que el Re, mientras que en las destilaciones con una corriente de ácido clorhídrico, el Re pasa primero; en destilaciones alternadas con ácido clorhídrico y ácido nítrico, el Re se concentra en los destilados del primero y el Tc en los del segundo.

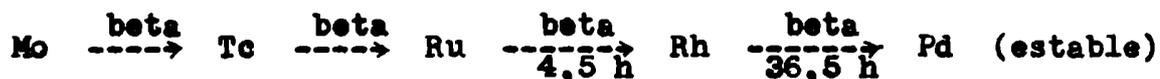
#### Métodos radioquímicos para los isótopos del Tc en la fisión.

Para poder determinar el período del Tc 105, debemos tener en cuenta que sólo podremos obtenerlo en cantidades imponderables y que por lo tanto tendremos que hacer uso de separaciones radioquí-

micas per medio de portadores. Como hemos visto, el Re se comporta químicamente en forma semejante al Tc, de modo que elejimos el Re como portador. Las separaciones químicas deberán hacerse con rapidez, dado el período corto del Tc 105.

Las posibilidades de obtener el isótopo en cuestión, se reducen a su separación de los productos de fisión, puesto que no se puede obtener a partir de los elementos de números atómicos vecinos por procesos nucleares. Un proceso n,p a partir de Ru no es posible, dado que el isótopo estable de número de masa más alto de este elemento es 104. Tampoco es posible un proceso n,alfa a partir de Rh. En la Fig. 2 se han dibujado en un diagrama de números de masa en función de números atómicos, los isótopos de Mo, Tc y Ru producidos en la fisión y algunos de sus isótopos estables.

De los distintos isótopos de Tc, además del 105, se han encontrado entre los productos de fisión, los de número de masa 99, 101 y 102. De modo que al separar el Tc de los productos de fisión, tendremos todos estos Tc de números de masa distintos separados en conjunto. De esta manera, se hace poco segura una determinación directa del período, especialmente porque el Tc 101 se forma en la fisión con una abundancia relativa mayor que el Tc 105. (ver Fig. 1) Sin embargo, existe la posibilidad de hacer una determinación indirecta, dado que el Tc 105 desintegra en una sustancia hija por medio de una desintegración beta, el Ru 105, que a su vez desintegra por una radiación beta con un período de 4,5 horas, y cuyo número de masa ha sido asignado con seguridad. A continuación se reproduce la cadena de fisión de los elementos con número de masa 105:



↑  
núm.  
de masa

107		< 25 min	4 min
106			2,0 a.
105			4,5 h.
104			est.
103			45 d.
102	12 min.	5 s. *	est.
101	14 min.	16 min.	est.
100	est.		
99	67 h.	m. 6,6 h. 2. 10 <sup>5</sup> a.	est.
98	est.		

Mo      Tc      Ru  
42      43      44

→ núm  
atómico

FIG. 2

\*) cita bibliog. 17

En cambio los demás Tc nombrados, desintegran en Ru estables. El de número de masa 107, cuya existencia no ha sido demostrada, no puede interferir por tener un período demasiado corto. (ver Fig. 2) De modo que es posible determinar el período del Tc 105 y asignar el número de masa sin lugar a dudas, por mediciones del Ru 105.

Para la irradiación con neutrones, se usa un compuesto de uranio fácilmente soluble, como el diuranato de amonio por ejemplo, del cual no se pueden producir actividades extrañas. El tiempo de irradiación tiene gran importancia. Si se irradia durante 5 ó 6 veces el período, se tendrá prácticamente la actividad de saturación del isótopo que se desea encontrar, puesto que después se desintegra tanto como se forma a partir del uranio. Sin embargo, en este caso debemos pensar que el Tc se forma probablemente a partir de un Mo de período corto. Por otra parte, si se irradia durante un tiempo relativamente largo, se originan también actividades de períodos más largos en cantidades tales, que pueden molestar en las mediciones. Un tiempo de irradiación de unos 15 a 20 minutos se puede considerar adecuado en este caso.

Falta encontrar ahora un método rápido para separar el Tc de los productos de fisión, para la determinación de su período por medición del Ru 105. Previamente se estudiaron los métodos químicos de separación de Mo, Tc y Ru.

#### Búsqueda de métodos químicos para las separaciones de Mo, Tc y Ru.

Los métodos comunes de la química cuantitativa no siempre son los más adecuados en las separaciones radioquímicas. Contribuye a esto, el hecho de tener que evitar las contaminaciones radioactivas y que las separaciones deben ser efectuadas, en casos como este, con la mayor rapidez posible. Por esto se investigó con preferencia

separaciones selectivas que pudieran hacerse con gran rapidez.

Una propiedad común de los tres elementos investigados es la de precipitar en medio ácido por pasaje de una corriente de ácido sulfhídrico, por lo cual este método fué usado para tener una separación previa del U y de una parte de los productos de fisión. Entre estos, precipitan en las mismas condiciones: Ag, Cd, Sb, Sn, Nb, Se, Te y posiblemente el Rh y Pd. Además debe pensarse que varios de estos radioisótopos desintegran en otros elementos activos, como por ejemplo el Se que por desintegración forma Br y el Te que forma I. Como hay varios isótopos de Se y Te de período corto, al poco tiempo también hay actividades medibles de Br y I en el precipitado de los sulfuros.

Antes de hacer una separación definitiva del Mo o Tc, conviene hacer una eliminación previa de la mayor cantidad posible de los otros elementos. Esto puede conseguirse precipitando los hidróxidos insolubles, ya que de esta manera no precipitan ni el Mo ni el Tc. Para esto, se hace una precipitación con amoníaco usando hierro como portador, con el cual coprecipitan el Ru, Sb, Te, Se, Sn y Nb. En el filtrado queda entonces solamente el Mo, Tc, Ag, Cd, Rh y Pd, y posiblemente Br y I. De esta solución prepurificada, ya pueden separarse los elementos buscados.

#### Métodos para la separación del Mo.

Los métodos de separación para el Mo investigados, se pueden agrupar en dos categorías: a) métodos de extracción. b) métodos de precipitación.

a) métodos de extracción. En esta categoría entran los métodos de extracción en disolventes orgánicos como por ejemplo:

1) Extracción del Mo en éter a partir de una solución clorhí-

drica de la misma manera como se extrae el Fe. (cita bibliog. 9) Esta manera de extraer no se investigó por considerarse que una extracción total no se puede hacer con la rapidez suficiente.

2) Método de extracción con xantato de potasio: de una solución con pH 1,8 a 1,9 se puede extraer el Mo por medio de una solución de xantato de potasio en disolventes orgánicos como el benzol, sulfuro de carbono y cloroformo. (cita bibliog. 10) Interfieren en este método el ácido fosfórico, oxálico y acético, así como el U y el V; hay también algo de interferencia por parte del Bi, Cu, Co, Ni, Fe, W y Cr hexavalente. De estos, el Cu, Co, Ni y Fe pasan como complejos al solvente orgánico. Todos estos iones pueden volverse a la fase acuosa, por una nueva extracción con hidróxido de sodio diluído, con lo cual precipitan los hidróxidos insolubles mientras el Mo permanece soluble. El Re no se puede extraer de esta manera. (cita bibliog. 11)

En resumen, es un excelente método para hacer separaciones entre Mo y Re (o Tc), una vez que se tenga un preparado relativamente puro de Mo, que se puede hacer con rapidez. Dado que interfiere el U, como se pudo comprobar, no es posible aplicar este método directamente al U irradiado.

3) Extracción con fenil-hidrazina: una solución ácida de una sal de Mo tratada con fenil-hidrazina forma un compuesto de color rojo que contiene el Mo y que se puede extraer con disolventes orgánicos. (cita bibliog. 12) La solución de fenil-hidrazina a usar contiene 1 gr en 70 ml de ácido acético al 50 %. El reactivo debe ser fresco. Interfieren el Pb, el Sn divalente, los iones ferri- y ferro-cianuros. El U no interfiere. Si hay poca acidez, también precipitan el Ti, Zr y Th, todos tetravalentes. Pueden precipitar aunque no completamente, el Ce tetravalente, Fe triva-

lente, Zn, Cd, Hg, Co y Ni.

Este método tiene la ventaja de no presentar interferencias por el U, pero en cambio se pudo comprobar que es imposible volver rápidamente el Mo a una fase acuosa por una nueva extracción por lo cual se desechó este método.

4) Extracción del precipitado de Mo con cuprón con disolventes orgánicos: el precipitado que forma la alfa-benzoínoxima (cuprón) con el Mo es insoluble o poco soluble en tetracloruro de carbono, cloroformo, éter, benceno, pero soluble en acetato de etilo si se calienta y después de algún tiempo. También se puede extraer en ampoila de decantación el precipitado, aunque no se disuelve totalmente en la fase orgánica. Se comprobó que en las mismas condiciones el 99 % de Ru queda en la fase acuosa y que el Re tampoco es extraído. La selectividad del método ofrece ventajas, pero la poca solubilidad en los disolventes orgánicos hace que el método no sea lo suficientemente rápido. El U no interfiere.

5) Extracción del complejo de Mo con iones sulfocianuro: el Mo puede extraerse de una solución 3 N en HCl con iones sulfocianuro después de reducir con el ion tetraclore-estannato, a solventes orgánicos como el éter, acetato de butilo o ciclohexanol. Se comprobó que esta extracción es rápida y que no interfiere el U. Se puede volver el Mo a la fase acuosa, simplemente haciendo una nueva extracción con hidróxido de sodio diluido con una gota de agua oxigenada al 30 %. El Tc y el Re son extraídos en las mismas condiciones. (cita bibliog. 13)

b) métodos de precipitación. Se ensayaron los métodos de precipitación del Mo como molibdato de plomo, con cuprón y con oxina.

El molibdato de plomo precipita con rapidez y cuantitativamente

en medio acético o neutro. Filtra bien por papel de filtro coloidal si se precipita con precauciones y no retiene el Re. En cambio el Ru es retenido entre un 50 y 100 %, lo que depende de las condiciones de precipitación. El molibdato de plomo tiene la ventaja de ser soluble tanto en álcalis como en ácidos minerales, por lo cual se presta a redisoluciones y reprecipitaciones. Sin embargo, al hacer esto, debe evitarse que se forme un precipitado coloidal, difícil de filtrar. La temperatura, la manera de agregar los reactivos y el pH, tienen importancia en este sentido. Por ejemplo, si se disuelve el molibdato de plomo en medio alcalino, se acidifica luego con ácido acético y se agrega un poco más de acetato de plomo, el precipitado formado suele ser difícil de filtrar con rapidez. Lo mismo puede suceder si se disuelve en un ácido mineral y se reprecipita por agregado de acetato de sodio, a menos que se haya diluido previamente. En general conviene que no haya grandes cambios en el pH, que no existan muchos otros iones, y que las precipitaciones se hagan con soluciones calientes dejando enfriar antes de filtrar. El mejor ácido para disolver el molibdato de plomo es el nítrico, pero este no puede usarse si se quiere determinar Tc en el filtrado. Si se usa sulfúrico se tiene algo de sulfato de plomo que no se solubiliza y con el clorhídrico se tiene el cloruro de plomo parcialmente insoluble en frío, lo que sin embargo no molesta en precipitaciones posteriores.

El Mo da un precipitado muy insoluble con cuprón, y haciendo la precipitación en caliente se puede obtener el precipitado en forma de copos fáciles de filtrar. Se puede hacer la precipitación en medio ácido relativamente fuerte. El precipitado es soluble junto con el papel de filtro coloidal en ácido sulfúrico concen-

trado, operación que tarda 50 segundos. También se puede disolver el precipitado en una mezcla de ácido nítrico con perclórico. Aparte del Mo, precipitan también con cuprón el W, Pd, Cr hexavalente, V pentavalente, Ta y Nb. El Pd y el Nb también se encuentran entre los productos de fisión, pero la coprecipitación del Nb puede evitarse agregando ácido oxálico para complejarlo.

El Mo también puede precipitarse con oxina (8-hidroxi-quinoleína) en medio acético. El precipitado formado se puede filtrar bien y con rapidez por papel coloidal cuando la precipitación se hace en caliente. Este método no es selectivo pues en las mismas condiciones precipitan muchos otros elementos, pero el Tc permanece totalmente en solución. El Ru en cambio, es coprecipitado en parte, de 2 a 6 % según se comprobó por ensayos.

#### Métodos para la separación del Tc.

Estos ensayos fueron hechos con Re, que se empleó como portador para el Tc. También aquí existen métodos de extracción y de precipitación, como también métodos de destilación.

a) métodos de extracción. Como ya se vió en la química del Tc, este elemento puede extraerse con éter de una solución clorhídrica conteniendo el ion sulfocianuro, si se reduce previamente con iones Sn divalente. Pero de esta manera es extraído también el Mo, por lo cual este método no fué aplicado.

b) métodos de destilación. Ya se ha visto también que el Tc destila a partir de una solución de ácido sulfúrico y perclórico. Si se usa ácido sulfúrico solamente, el Ru no destila. (cita bibliog. 14) En el caso de existir también un oxidante, el Ru acompaña al Tc en la destilación. Se trató de aplicar este método

para separar el Re del Mo. Para esto se precipitó primeramente Mo con cuprón y se disolvió este precipitado en ácido sulfúrico concentrado. La solución fué colocada en un baloncito de destilación, se agregó Re y un poco de ácido fosfórico para retener el Mo. Se destiló, recogiendo el destilado en una solución de hidróxido de sodio. En el destilado se pudo comprobar la presencia de Mo y de Re. Por esta razón, y además por no ser lo suficientemente rápido, este método se descartó.

c) métodos de precipitación. El Tc, como el Re, tiene la propiedad de precipitar al estado de anión con nitrón o con cloruro de tetrafenil-arsonio.

La precipitación del ion perrenato por medio del cloruro de tetrafenil-arsonio fué investigada especialmente en cuanto a su comportamiento respecto del Mo y Ru. El cloruro de tetrafenil-arsonio forma sales insolubles con gran número de iones como ser: perclorato, periodato, permanganato, perrenato, persulfato, bromuro, cromato, fluoruro, iodato, ioduro, sulfocianuro, tungstato. Además precipita con los haluros complejos de iones como el bismuto, cadmio, oro trivalente, hierro trivalente, mercurio bivalente, platino tetravalente, talio trivalente, estaño tetravalente, vanadilo y zinc. El ácido nítrico interfiere también si existe en gran cantidad. El ion molibdato también precipita con el tetrafenil-arsonio si el medio es neutro, pero no en medio amoniacal ni tampoco si se lo compleja previamente con ácido tartárico. Estos comportamientos respecto del Mo fueron verificados.

El cloruro de tetrafenil-arsonio, que se usa en solución acuosa al 2 %, precipita con el ion perrenato en soluciones desde amoniacales hasta el 20 % en ácido clorhídrico. La precipitación es

cuantitativa en medio neutro o poco ácido. El precipitado se forma con rapidez y es fácil de filtrar. Es soluble en ácido sulfúrico concentrado, lo que permite hacer redisoluciones y reprecipitaciones. Con el Ru 106 como indicador radioactivo, se hicieron ensayos de pureza del precipitado del Re respecto del Ru. No usando portador isotópico para el Ru, y haciendo la precipitación del Re en medio neutro, se pudo comprobar que solo un 0,6 % del Ru es coprecipitado.

#### Métodos para la separación del Ru.

También para el Ru se dispone de métodos de extracción, destilación y precipitación.

a) métodos de extracción. El tetróxido de Ru puede extraerse de sus soluciones acuosas por medio del tetracloruro de carbono.

b) métodos de destilación. De las soluciones ácidas, en presencia de un oxidante, el Ru destila como tetróxido de Ru. Esta propiedad ha sido siempre muy usada para separar el Ru de otros elementos. Como oxidantes pueden usarse el bromato de potasio, permanganato de potasio, bismutato de sodio, ácido perclórico, ácido periódico, etc. La solución debe estar libre de cloruros.

Este método fué ensayado, pero no se pudieron obtener separaciones cuantitativas con suficiente rapidez.

c) métodos de precipitación. El Ru se puede precipitar como sulfuro en medio ácido por una corriente de ácido sulfhídrico; en forma de metal en un medio clorhídrico por Zn o Mg; como dióxido, reduciéndolo con alcohol en soluciones alcalinas; o por coprecipitación con hidróxido férrico o molibdato de plomo.

La precipitación como sulfuro, aunque eficiente, no es selectiva, como tampoco lo es la precipitación con Zn o Mg, ya que el

Tc se puede precipitar de igual manera. (cita bibliog. 15)

La precipitación del dióxido de rutenio con alcohol etílico o metílico en medio alcalino fué ensayada detenidamente. Este método es selectivo pues el Tc no precipita en estas condiciones. (cita bibliog. 16) Si se dispone de tiempo, el método puede hacerse cuantitativo y tiene la ventaja de dar un precipitado fácilmente soluble, por ejemplo en ácido clorhídrico. En cambio no es aplicable para separaciones muy rápidas. Los mejores resultados se obtuvieron en hidróxido de sodio 6 N usando alcohol metílico y llevando a ebullición incipiente.

La coprecipitación del Ru con un precipitado de molibdato de plomo, descubierto en forma casual, fué investigada también con un indicador radioactivo de Ru. Se encontró que en un pH 5, la coprecipitación del Ru puede variar entre un 50 y 100 %. Es difícil hacer cuantitativo este método, dado que la coprecipitación depende mucho de las condiciones de precipitación como ser temperatura, influencia de otros iones y coagulación del precipitado.

Si se precipita Mo con oxina en presencia de Ru de un solución debilmente ácida, solo entre 2 y 6 % aproximadamente del Ru es coprecipitado.

La coprecipitación del Ru con hidróxido férrico resultó ser muy eficaz. Como el Tc permanece soluble en estas condiciones, el método fué investigado más detenidamente usando indicador radioactivo de Ru. Se comprobó así, que sin portador para el Ru, entre el 95 y el 100 % coprecipita con el precipitado de hidróxido férrico; estos valores se mantienen si también se agrega portador isotópico. Este método ofrece ventajas por su rapidez, porque puede redisolverse con facilidad el precipitado, por ser casi cuantita-

tivo y porque en las mismas condiciones no son precipitados ni el Mo ni el Tc.

#### METODOS PARA LA DETERMINACION DEL PERIODO DEL Tc 105.

Después de haber enumerado los métodos de separación de Mo, Tc y Ru entre sí, veamos cuales son aplicables para la determinación del período.

En primer lugar se necesita un método para obtener Tc libre de Mo. Para esto, los métodos de extracción podrían ser practicable. Métodos de destilación son menos convenientes pues ambos elementos son destilables con mayor o menor facilidad. Los métodos que ofrecen más ventajas son los de precipitación. El Mo se puede precipitar como molibdato de plomo, con oxina o con cuprón. El método del molibdato fué usado en los ensayos, por poder hacerse con gran rapidez.

Una vez obtenida la solución libre de Mo, o bien donde el Mo se encuentre complejado, la mejor manera de obtener el Tc es precipitándolo, con Re como portador, con cloruro de tetrafenil-arsonio. Para la determinación del período se ofrecen varias posibilidades. Se puede dividir la solución que contiene el Tc en varias partes y precipitar el Tc en ellas con intervalos. Midiendo las actividades del Ru 105 formado en los distintos preparados, es posible determinar el período del Tc 105. Este fué el método seguido en este trabajo.

Una alternativa sería precipitar todo el Tc con cloruro de tetrafenil-arsonio, redissolver en ácido sulfúrico concentrado, diluir, y precipitar con intervalos iguales el Ru formado por coprecipitación con hidróxido férrico. Midiendo los preparados del Ru también puede determinarse así el período del Tc 105. En

vez de precipitar el Ru con hidróxido férrico se podría destilarlo con bromato de potasio, pero este método es más difícil de realizar cuantitativamente.

Otra alternativa sería la de precipitar todo el Tc, redisolverlo, dividir la solución en partes y precipitar (o destilar) de ellas el Ru con intervalos. De esta manera se obtienen los puntos correspondientes a la curva de crecimiento de Ru en el Tc.

A continuación se detallan los trabajos realizados para comprobar la existencia del Tc 105 y para la determinación de su período.

Para la irradiación de los preparados se usó el haz de neutrones obtenido con el acelerador en cascadas tipo Cockroft-Walton, de 1,4 Mev. Las mediciones de los preparados radioactivos fueron realizadas con un escalímetro decimal modelo E de la casa Tecnitrón, con un tubo Geiger-Müller marca 20th Century tipo B 6.

#### COMPROBACION DE LA EXISTENCIA DEL Tc 105.

##### Resumen:

Del diuranato de amonio irradiado, se separó el Tc libre de los otros productos de fisión, habiendo Ru 106 como indicador de la calidad de la separación de Tc de Ru en la solución. Se midió la actividad de este preparado, comprobándose, después de la desintegración del Tc 101, la presencia de un período más largo. Para tener la certeza que se trataba de Ru, se disolvió nuevamente el preparado y se separó Ru puro por destilación. Por medición del período y de la curva de absorción de este preparado, pudo comprobarse que se trataba de Ru 105, quedando establecida de esta manera la existencia del Tc 105.

Analizando la curva de desintegración del Tc, además del

período del Tc 101, parece observarse otro período más corto, que podría ser el del Tc 105.

Detalles del método:

Durante 15 minutos fueron irradiados 20 gr de diuranato de amonio con un flujo de neutrones. El compuesto fué disuelto en 16 ml de ácido clorhídrico concentrado que contenían 10 mgr de Cu como portador, se diluyó y se precipitó el Cu pasando una corriente de ácido sulfhídrico. El precipitado fué filtrado por filtro Buchner y disuelto en ácido clorhídrico con un poco de bromo. Se agregaron 10 mgr de portadores de Mo, Re y Fe. Se precipitó el Fe por agregado de amoníaco, se filtró por Buchner y el filtrado fué acidificado con ácido acético. El Mo fué precipitado por agregado de un exceso de acetato de plomo y fué eliminado filtrando por Buchner con papel de filtro coloidal. En el filtrado, en presencia de Ru 106 como indicador radioactivo, se precipitó el Tc, coprecipitándolo con el Re por agregado de un exceso de cloruro de tetrafenil-arsonio. El precipitado se filtró por Buchner con papel de filtro común, se armó el preparado sobre una chapa de medición y se procedió a medir su actividad.

El hidróxido férrico fué precipitado 4 minutos con 45 segundos después de la hora final de irradiación, el Mo a los 6 minutos con 30 segundos y el Tc a los 7 minutos con 50 segundos después de la hora final de irradiación.

En la Fig. 3 se representó la curva de desintegración del Tc en papel semilogarítmico. Se puede observar la presencia de un período más largo.

Para confirmar que este período era el del Ru 105, se procedió a disolver el preparado de Tc en ácido sulfúrico concentrado. Se diluyó la solución obtenida y después de agregar 5 mgr de Ru como

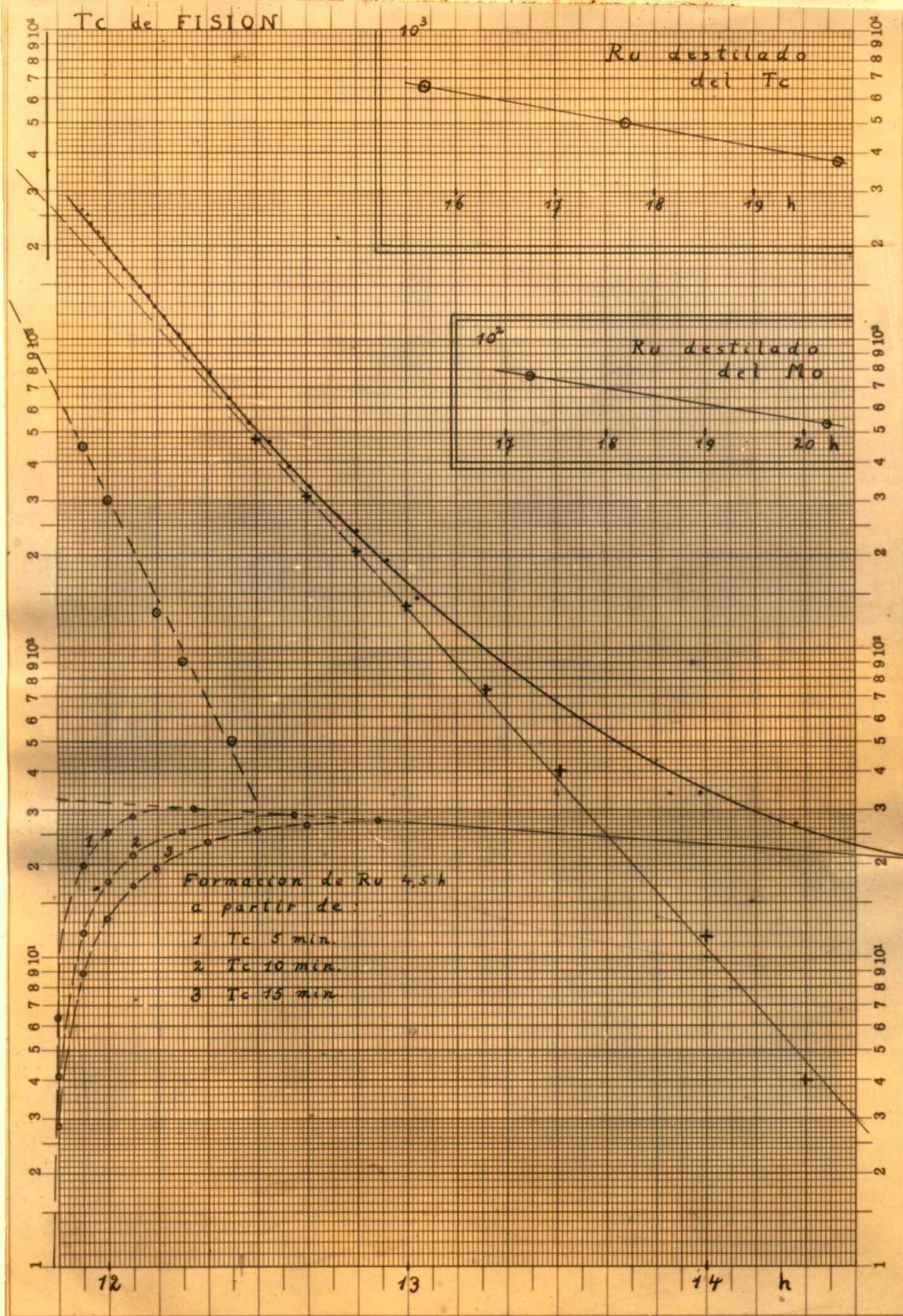


FIG. 3

portador y solución de bromato de potasio, se destiló el Ru de un baloncito de destilación, recogiendo el tetróxido destilado en hidróxido de sodio 6 N. El Ru obtenido, fué precipitado nuevamente agregando alcohol metílico y colocando la solución sobre baño maría durante media hora. El dióxido de Ru precipitado de esta manera, fué filtrado por Buchner con papel de filtro común y el preparado nuevamente armado sobre una chapa de medición. En el mismo gráfico, en el ángulo superior derecho, se representaron las mediciones de este preparado medido en una posición geométrica diferente. Por medición del período y de la curva de absorción, pudo comprobarse que se trataba de Ru 105, y por ausencia del indicador de Ru 106 agregado, puede asegurarse la ausencia de Ru absorbido en la precipitación del Tc.

El análisis de la curva obtenida puede hacerse ahora restando la actividad del Ru del final de la curva, ya que esta actividad se forma por desintegración del Tc y no está presente originalmente. La corrección al comienzo de la curva pierde importancia de todos modos puesto que la actividad del Tc es mucho mayor, como se puede ver en la Fig. 3, donde se han representado las curvas de aumento del Ru para distintos períodos del Tc que lo forma. Analizando la curva de desintegración del Tc, ésta parece ser compleja: al comienzo parece desviarse del período conocido del Tc 101 que es de 16 min. El otro componente de la curva tiene período menor, alrededor de 9 min.

Si se extrapolan hasta la hora de precipitación del Tc, las actividades del Tc de 9 min. y la del Ru 105, se observa que la relación entre estas actividades es aproximadamente 24. La relación entre los períodos del Ru 105, 4,5 h. o sea 270 min., y el del Tc de 9 min. es 30, relación que se conservaría para las actividades

si ambos nucleídos tuvieran igual energía. Teniendo en cuenta las inexactitudes del método de análisis de esta curva, el análisis indica que no está excluida la posibilidad de una relación genética entre ambos, como ya había sido publicado provisoriamente. (cita bibliog. 1)

Como puede verse en la Fig. 1, la relación de formación entre los productos de fisión de número de masa 101 a los de número de masa 105, es de aproximadamente 5 a 1, relación que probablemente es válida en este caso, ya que es poco probable que las sustancias hijas se formen también directamente en la fisión en porcentajes de importancia.

Además debe tenerse en cuenta que el tiempo de irradiación relativamente corto de 15 minutos, favorecerá la mayor proporción de los isótopos de períodos cortos. Como el Mo 105 tendrá seguramente un período menor que el Mo 101, el primero será más favorecido. Durante el intervalo de 7 min. con 50 seg. entre el final de la irradiación y el momento de precipitación del Tc, el Mo 105 desintegrará más que el Mo 101 debido a su menor período, originándose los Tc respectivos. Estos efectos, favorables para el Tc 105, serán compensados en parte por tener el Tc 105 un período menor que el Tc 101, de modo que en el comienzo de la curva ya se habrá desintegrado más. Teniendo en cuenta estas consideraciones se puede decir que la relación 5:1 será algo menor para los tiempos mencionados. Extrapolando las actividades de los dos períodos del Tc a la hora final de irradiación, se ve que existe una relación de aproximadamente 3:1 favorable para el Tc 101, de modo que no está excluida la posibilidad que este período pertenezca a un número de masa 105.

Con el preparado de Ru se hicieron también algunas mediciones de

absorción, que se representaron en la Fig. 4. Por comparación con una curva de absorción del Ra D se pudo comprobar que la energía de la radiación medida era de cerca de 1,5 Mev., energía que concuerda con la del Ru 105, dentro de los errores de medición debidos a la poca actividad del preparado.

También fué destilado, de la misma manera que para el Tc, el Ru contenido en el preparado de Mo. Se observó que tenía aproximadamente 7 veces menos actividad que el del Tc, pero no puede asegurarse que esta destilación fué cuantitativa. Con esto no está comprobado todavía la existencia de un Mo de número de masa 105, pues existe la posibilidad que este Ru haya coprecipitado con el Mo, no habiendo sido retenido en su totalidad por el precipitado de hidróxido férrico. En vista de las distintas actividades de Ru 105 provenientes de los preparados de Mo y de Tc, puede decirse que, de existir el Mo 105, su período debe ser menor que el del Tc 105.

#### Conclusiones de este ensayo:

1) Se comprueba la formación de un Tc de número de masa 105 en la fisión del U, cuyo período es probablemente alrededor de 9 minutos.

2) Un análisis de la curva de desintegración del Tc da 16,3 minutos como el período del Tc 101, cuyo valor es citado como de 14,0 14,5 y 16,5 minutos. (cita bibliog. 2)

#### DETERMINACION DEL PERIODO DEL Tc 105.

##### Resumen:

Para poder determinar el período del Tc 105, se necesitaba disponer de una solución de Tc de los productos de fisión que

CURVAS de ABSORCION  
DEL Ru y DE RaD-RaE

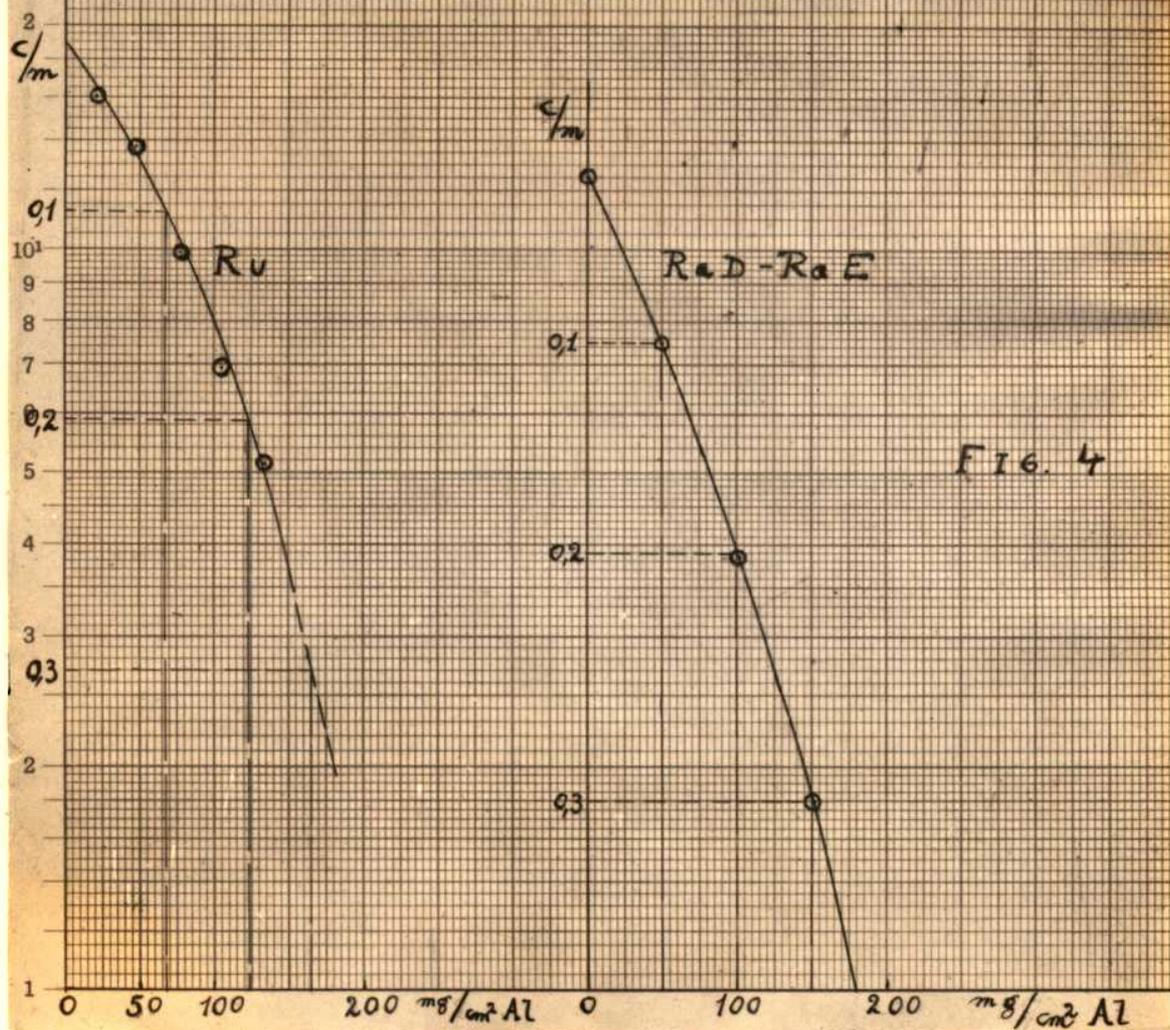


FIG. 4

estuviera libre de Mo. Para esto se irradió diuranato de amonio, se disolvió y se precipitaron los sulfuros insolubles en medio ácido, entre los cuales se encuentran el Mo, Tc y Ru. El Mo fué eliminado como molibdato de plomo, con lo cual el Tc queda en solución. Con el filtrado se determinó el período del Tc 105, dividiendo la solución en tres partes y precipitando en ellas el Tc con intervalos de 10 minutos. Se comprobó que estos preparados estaban originalmente libres de Ru, agregando un indicador radioactivo de Ru. Las distintas actividades de Ru 105 que se midieron en estos preparados después de la desintegración completa del Tc, indicaron las distintas actividades del Tc 105 que había en el momento de la precipitación. Con los puntos obtenidos se representó la desintegración de Tc 105 en papel semilogarítmico, con lo cual se determinó el período.

#### Detalles del método:

La primera parte del método, hasta la precipitación del molibdato de plomo inclusive, se realizó exactamente de la misma manera como se describió para la comprobación de la existencia del Tc 105. El filtrado conteniendo el Tc, se llevó a un volumen de 15 ml, se agitó para homogeneizar la solución, y se dividió en tres partes de 5 ml cada una. A cada una de estas partes se agregó más portador de Re, para hacer un total de 5 mgr y 700 cuentas/min. aproximadamente de un indicador radioactivo de Ru, el Ru 106, medidas en la posición geométrica en la cual se midió luego el Ru 105.

Los tiempos de las separaciones fueron los siguientes: 4 minutos con 50 segundos para la precipitación del Fe y 6 minutos con 35 segundos para la precipitación del Mo, ambos referidos a la hora final de irradiación.

En la primera de las tres soluciones de Tc obtenidas, se preci-

pitó éste por medio de un agregado de exceso de cloruro de tetrafenil-arsonio, 10 minutos después de la precipitación del Mo. Se filtró inmediatamente por un filtro Buchner con papel de filtro S & S 589<sup>3</sup>, y obtenido el preparado de Tc, se armó sobre una chapa de medición. La precipitación del Tc de la segunda solución se hizo exactamente 10 minutos después de la primera, haciendo los mismos pasos, y la tercera a los 10 minutos de la segunda. Obtenidos los tres preparados de Tc, se procedió a hacer mediciones de sus actividades.

Los resultados de las mediciones se han representado en la Fig. 5. A la izquierda, se ven las rectas de desintegración del Tc 101 en los tres preparados hechos. Los períodos que se observan son de 16,5 16,5 y 16,0 minutos respectivamente. Las actividades de los tres preparados deberían ser iguales a los mismos tiempos, pero como puede observarse, esto no sucede exactamente. Para corregir, por el hecho de que las precipitaciones pueden haber sido no cuantitativas, o no exactamente iguales las tres soluciones, hay que aplicar factores de corrección que resultan, tomando la unidad para el primer preparado, de 1,04 para el segundo y de 1,06 para el tercero. Abajo a la izquierda se ha representado la desintegración del Tc 101 tomando las actividades de los tres preparados con 10 minutos de intervalo y aplicando los factores de corrección.

A la derecha en el mismo gráfico, se representaron las actividades de Ru 105 de los tres preparados, después de la desintegración total del Tc. Para comparación, se representó también la desintegración del Ru 105 obtenido en el ensayo anterior para la comprobación de la existencia del Tc 105, Ru que se había obtenido por destilación y precipitación con alcohol metílico. Como

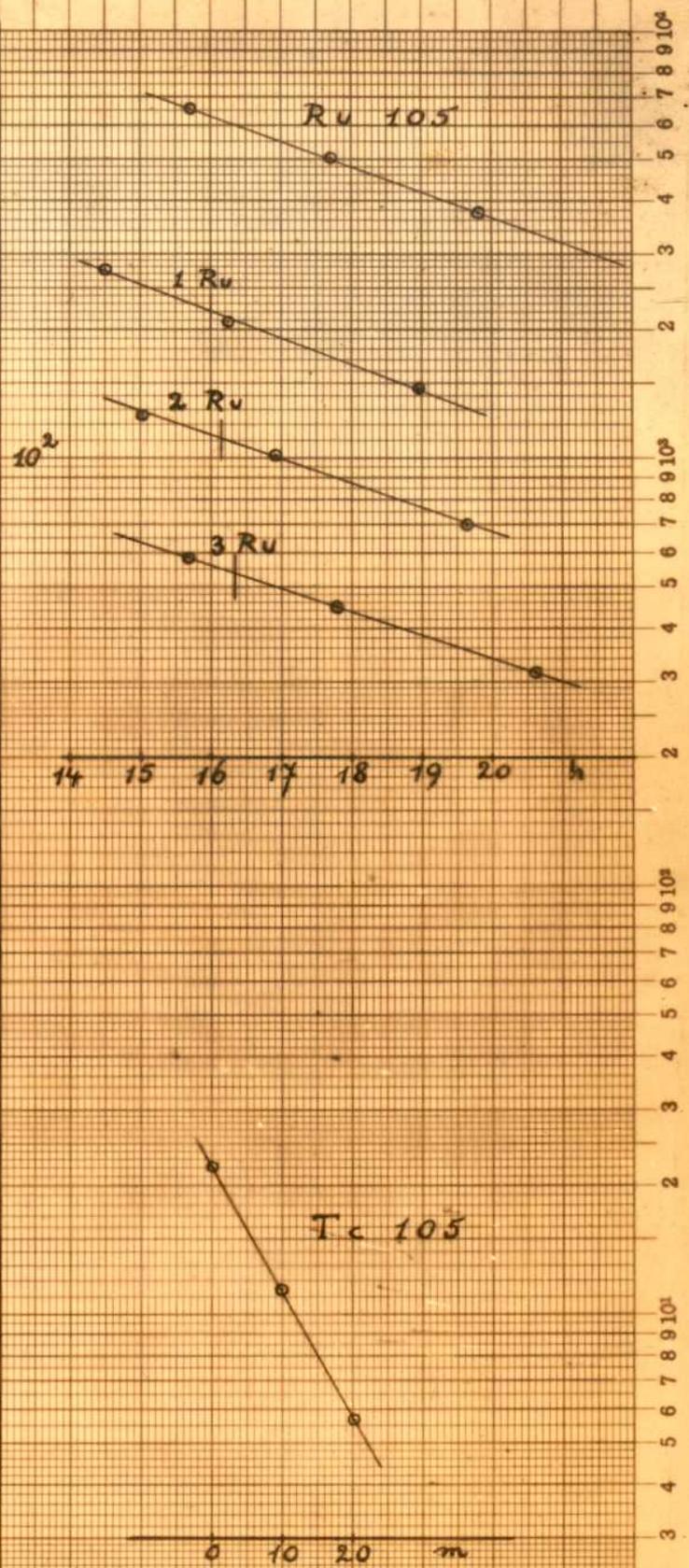
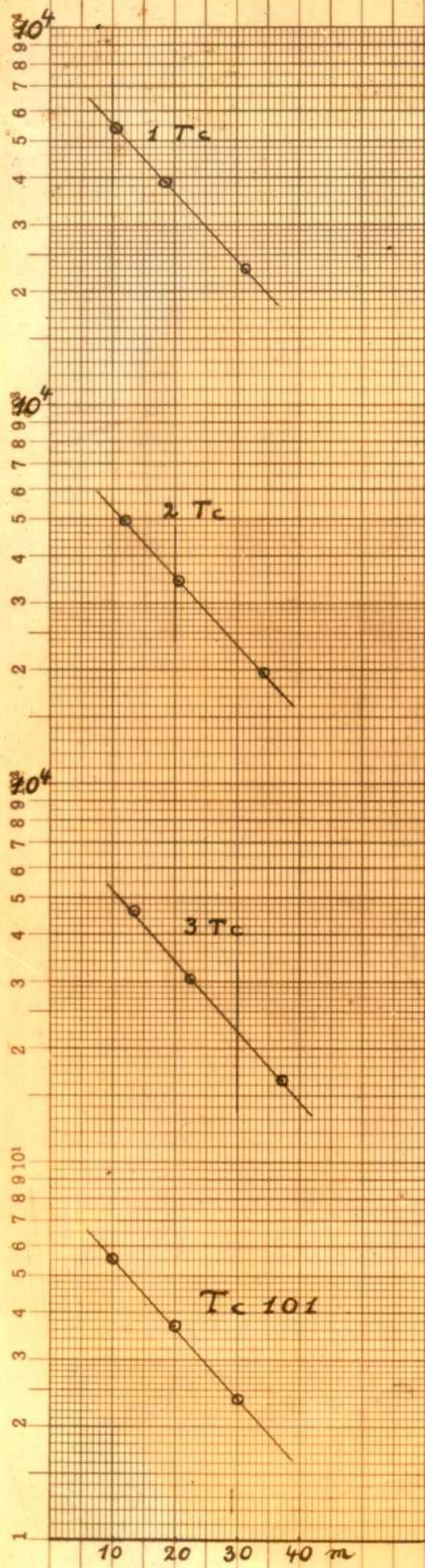


FIG 5

se puede ver, los períodos concuerdan.

Abajo a la derecha se representó la desintegración del Tc 105, por medio de las actividades distintas de los tres preparados de Ru, leídas con intervalos de 10 minutos y aplicando los factores de corrección. Se observa que el período del Tc 105 es de 10,5 minutos.

Después de tres semanas se volvieron a medir los preparados, comprobándose que en todos había menos de 10 cuentas/min.

También se hizo la separación del Ru del preparado de Mo, que dió unas 9 veces menos actividad que todo el Ru proveniente del Tc.

#### Discusión:

La posibilidad de que hubiera coprecipitado el Ru con el Tc queda descartada por haberse agregado un indicador radioactivo del Ru, el Ru 106, cuyo período es de un año. Por la relación de la actividad del indicador agregado respecto de la actividad remanente en los preparados después de muchos días, se tiene la seguridad que solo menos de 1,5 % de Ru pudo haber coprecipitado en todos los casos.

Por comparación de las actividades de Ru obtenidas de los preparados de Mo y de Tc, vuelve a concluirse que el Mo 105 deberá ser de período menor que el Tc 105.

CONCLUSIONES FINALES.

- 1) Se comprueba que entre los productos de fisión del U se halla el Tc 105.
- 2) Se establece que el período del Tc 105 es de aproximadamente 10,5 minutos.
- 3) Se confirma el período de 16,5 minutos para el Tc 101.
- 4) El período del Mo 105 es menor que el del Tc 105.

-----

*Reumann*

*J. Elegenheim*

**BIBLIOGRAFIA.**

- 1) H. J. Born y W. Seelmann-Eggebert, *Naturwiss.* 31, 420 (1943)
- 2) J. M. Hollander, I. Perlman y G. T. Seaborg, *Reviews of Modern Phys.* 25, Nº 2, 523, 525 (1953)
- 3) C. Perrier y E. Segré, *J. Chem. Phys.* 7, 155 (1939)
- 4) J. Flagg y W. Bleidner, *J. Chem. Phys.* 13, 269 (1945)
- 5) E. Motta, G. Boyd y Q. Larson, *Phys. Rev.* 72, 1270 (1947)
- 6) G. Boyd, Q. Larson y E. Motta, *Syracuse Chemist*, 1948, 32.
- 7) S. Fried, *J. Am. Chem. Soc.* 70, 442 (1948)
- 8) R. Mooney, *Phys. Rev.* 72, 1269 (1947)
- 9) W. Scott, *Standard Methods of Chemical Analysis*, 5a ed., 465, 466.
- 10) F. J. Welcher, *Organic Analytical Reagents*, Tomo IV, 101.
- 11) F. J. Welcher, *Organic Analytical Reagents*, Tomo IV, 104.
- 12) F. J. Welcher, *Organic Analytical Reagents*, Tomo II, 442, 443.
- 13) A. C. Wahl y N. A. Bonner, *Radioactivity Applied to Chemistry*, 189.
- 14) C. D. Coryell y N. Sugarman, *Radiochemical Studies: The Fission Products*, Volúmen III, 1547.
- 15) E. Broda, *Advances in Radiochemistry*, 95.
- 16) C. D. Coryell y N. Sugarman, *Radiochemical Studies: The Fission Products*, Volúmen II, 790.
- 17) J. Flegenhimer, *Informe a la A. F. A.*, mayo 1954.