

Tesis de Posgrado

Estudio de recocido por pasos de los procesos producidos por irradiación neutrónica de distintos cromatos y determinación de las energías de activación

Marqués, Roberto Oscar

1972

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

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

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

Cita tipo APA:

Marqués, Roberto Oscar. (1972). Estudio de recocido por pasos de los procesos producidos por irradiación neutrónica de distintos cromatos y determinación de las energías de activación. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1406_Marques.pdf

Cita tipo Chicago:

Marqués, Roberto Oscar. "Estudio de recocido por pasos de los procesos producidos por irradiación neutrónica de distintos cromatos y determinación de las energías de activación". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1972.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1406_Marques.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

Universidad Nacional de Buenos Aires
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Química Inorgánica y
Analítica

"Estudio de recocido por pasos de los procesos producidos
por irradiación neutrónica de distintos cromatos y de-
terminación de las energías de activación"

Roberto Oscar Marqués

1406 = 4
(2)

Tesis presentada para optar el título de Doctor en
Química

Director de Tesis Dr. Renato Radicella

1972

la memoria de mi madre

mi padre

mi esposa

Mi especial agradecimiento al Dr. Renato Radicella, quien como Director de Tesis me brindó el apoyo necesario para cumplir con el plan previsto, así como sus oportunos consejos en la redacción final del presente trabajo.

Mi agradecimiento a la Agencia Internacional de Energía Atómica, la cual al otorgarme una beca de perfeccionamiento en Holanda, permitió la iniciación del presente trabajo.

Mi agradecimiento a las autoridades del Departamento de Producción de la Comisión Nacional de Energía Atómica por haberme brindado la posibilidad de llevar a cabo en sus laboratorios parte del presente trabajo.

Mi agradecimiento a la Dirección y personal de imprenta de la Facultad de Ciencias Exactas por facilitar la presente publicación.

Indice

I	<u>Introducción</u>	1
I.1	Transformaciones inducidas por reacciones de captura radiante (o reacción (n,γ))	2
I.2	Reacciones del átomo de retroceso	4
I.3	Defectos cristalinos	5
I.4	Movilización de defectos cristalinos	8
I.5	El átomo de retroceso y su comportamiento	10
I.5.a	Modelo de las colisiones elásticas	11
I.5.b	Modelo de la fragmentación al azar	12
I.5.c	Modelo de la pérdida de ligandos	12
I.5.d	Modelo de la zona caliente	13
I.5.e	Modelo de las colisiones focalizadas	14
I.6	Recocido térmico	15
I.6.a	Procesos caracterizados por una única energía de activación	16
I.6.b	Energía de activación variable	18
I.6.c	Tratamiento seguido en el presente trabajo	23
II	<u>Estudio del efecto Szilard-Chalmers en cromatos</u>	25
III	<u>Objeto del trabajo</u>	29
IV	<u>Estudio de recocido por pasos</u>	30
IV. 1	Parte experimental	30
IV.1.a	Drogas utilizadas	30
IV.1.b	Tiempo de irradiación de las muestras	31
IV.1.d	Tratamiento térmico	37
IV.2	Resultados	39
IV.3	Conclusiones	48

V: <u>Análisis de las especies de 51-Cr(III) formadas por retroceso</u>	57
V.a Introducción	57
V.b Parte experimental	58
V.b.1 Obtención de las especies Cr(III) polinucleares	58
V.b.2 Técnica de análisis desarrollada	64
V.c Resultados	69
V.d Influencia de la dosis recibida durante la irradiación de la muestra sobre las fracciones 51Cr(III) originadas	72
V.d.1 Irradiaciones efectuadas a temperatura ambiente y en presencia de aire	72
V.d.2 Resultados	74
V.e.1 Irradiaciones efectuadas a -79°C y en ausencia de aire	79
V.e.2 Resultados	79
V.f Irradiaciones efectuadas a -198°C y en columna térmica	86
V.g Conclusiones	86
VI. <u>Conclusiones finales</u>	90
Apendice	94
Bibliografía	98

I. INTRODUCCION

Los cambios químicos que se producen en una sustancia como consecuencia de una transformación nuclear no son sorprendentes cuando se estudian en detalle los efectos primarios que tienen lugar en ella. Un núcleo que sufre una transformación nuclear puede adquirir una considerable cantidad de movimiento. Si el material del que dicho núcleo forma parte (blanco) es suficientemente delgado y la energía de la partícula incidente considerablemente elevada, el núcleo producido puede, en su retroceso, salir del blanco (o de su matriz). Asimismo, el átomo de retroceso producido puede poseer suficiente energía como para perder algunos de sus electrones. Si la transformación nuclear involucra un cambio en la carga del núcleo (ej: reacciones (p,n) , (n,p) , o desintegraciones β y α), los electrones orbitales podrían ser excitados como consecuencia del rápido incremento o disminución del campo nuclear, pudiendo ocurrir la pérdida de electrones extra-nucleares. Las transformaciones más efectivas para producir ionización son el decaimiento por captura electrónica orbital y la emisión de electrones de conversión interna o de electrones Auger.

Cuando el núcleo de un átomo (unido a una molécula) sufre una transformación nuclear, los mecanismos de ruptura de unión pueden llevarse a cabo por retroceso mecánico y/o por pérdida de los electrones de valencia. No es fácil discriminar entre la parte que le cabe a cada uno de ellos en muchos procesos, salvo en el caso de transición isomérica donde el proceso fundamental es el segundo.

Las especies originadas podrían romper las uniones que las tengan ligadas a sus matrices (molécula, cristal, superficies, etc.)

transformándose generalmente en iones que se desplazan rápidamente. Ellos atravesarán el medio que los rodea, produciendo un denso conjunto de iones y radicales, y por último podrán eventualmente reaccionar llegando en algunos casos a formar nuevamente parte de la forma química inicial. En otros casos, se originan especies nuevas no sintetizables a temperatura ambiente.

El estado final alcanzado por el ion descrito estará gobernado por dos factores más. Uno será el estado físico del sistema que integran y que será de gran importancia en la capacidad del ion para originar otras especies o la que le dio origen, y la segunda es la radiación de fondo (radiación γ) que acompaña a cualquier irradiación llevada a cabo en un reactor o acelerador, la cual es capaz de originar pares de iones, radicales libres y el conjunto de efectos conocidos genéricamente con el nombre de daños por radiación. Todas esas especies altamente reactivas pueden influenciar las reacciones de los iones resultantes de la transformación nuclear.

I.1. TRANSFORMACIONES I INDICIOS POR REACCIONES DE CAPTURA RADIANTE (O REACCIONES (n, γ)).

La captura de un neutrón térmico lleva a la formación de un núcleo compuesto, siendo la energía del mismo superior en 6 a 8 MeV a la energía del núcleo en el estado fundamental. Ese exceso de energía será entregado al medio que la rodea en forma de radiación electromagnética y energía cinética del núcleo de retroceso.

Un cuanto γ de energía E_γ tendrá un momento $p = \frac{E_\gamma}{c}$ y por la ley de conservación de impulso el núcleo producido recibirá

un momento igual y opuesto. La energía así transferida a dicho núcleo será:

$$E_r = \frac{Mv^2}{2} = \frac{p^2}{2M} = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2}$$

E_r : energía de retroceso del núcleo originado.

M : masa.

c : Velocidad de la luz.

E_r : para un núcleo originado por reacción (n. α) estará comprendida entre 100-1000 ev.

El cálculo realizado se basa en suponer la emisión de un único fotón, pero un núcleo compuesto en su pasaje al estado fundamental pasará por varios estados intermedios (vida 10^{-16} a 10^{-12} seg.) con la emisión de varios cuantos γ (probable tres). Esos cuantos no son emitidos simultáneamente. Si el intervalo entre dos emisiones sucesivas es inferior al tiempo de relajación de la molécula, puede admitirse una adición vectorial de energía, que llevará para determinados ángulos, definidos por la dirección de dos fotones, a una apreciable disminución de la energías de retroceso.

Así, para dos cuantos, resulta:

$$E_r = \frac{(Mc^2)^{-1}}{2} (\epsilon_\gamma^2 + \epsilon_\gamma^2 + 2\epsilon_\gamma^2 \cos \theta)$$

Siendo θ el ángulo entre γ_1 y γ_2 .

Asimismo la energía de retroceso del núcleo originado estará distribuida entre energía de translación y energía interna de la molécula. En moléculas diatómicas el incremento en energía interna corresponderá a la fracción $m/M + 1/2$ de la energía de retroceso (es-

tando simbolizada con M la masa del átomo de retroceso y con m la masa del segundo átomo). El átomo de retroceso podrá solamente ser liberado si la componente vibracional de la energía interna de la molécula es mayor que la energía de unión que lo mantiene formando parte de la misma.

L. Szilard y T. Chalmers (1) pusieron en evidencia este hecho al comprobar que, luego de someter una muestra de ioduro de etilo a un flujo de neutrones, el ^{129}I originado se encontraba presente, en proporciones apreciables, no formando parte del compuesto orgánico original.

El sólido el proceso que lleva a la ruptura de la unión química, es fundamentalmente el de retroceso mecánico. En este caso deben ser tenidas en cuenta las limitaciones impuestas al átomo de retroceso en su camino, así como la interacción de la entidad que sufre la transformación con los restantes átomos de la red.

1.2. REACCIONES DEL ÁTOMO DE RETROCESO

El estudio de los efectos químicos inducidos por transformaciones nucleares en sólidos es una parte del estudio de los daños por radiación en ese tipo de material. Dichos daños presentan la peculiaridad de poder ser medidos en sistemas en los cuales la densidad de centros dañados es muy inferior a la que normalmente pueda ser detectada con otras técnicas de estudio.

Los sólidos irradiados con neutrones se comportan como sistemas conteniendo especies reactantes aisladas y en las cuales es posible inducir reacciones químicas tanto por tratamiento térmico como por irradiación con partículas ionizantes o con radiación elec-

tromagnética.

A la luz de las evidencias experimentales dichas reacciones presentan la característica de poder llevarse a cabo en etapas sucesivas y de ser estereoespecíficas (puede dentro del sólido regenerarse el compuesto original en condiciones análogas de simetría). Con referencia a sólidos otro aspecto por demás importante es el papel desempeñado por los centros dañados por efecto de la irradiación o presentes previamente a la misma, en el material. Existe un cúmulo suficiente de evidencias sobre la importancia de los mismos en el comportamiento del átomo de retroceso y a continuación se hará una breve reseña de sus características fundamentales.

I.3. DEFECTOS CRISTALINOS

Cuando un cristal puro supuestamente perfecto es irradiado con radiación ionizante, se desarrollan en él defectos e imperfecciones. El agrupamiento espacial de defectos que subsisten después de haber terminado la irradiación es generalmente denominado 'daños de radiación' y cualquier cambio de una propiedad que puede resultar como consecuencia de la irradiación es conocida como efecto de la radiación.

Dada la importancia de esos defectos en el comportamiento de los átomos de retroceso, haremos una descripción somera de los mismos. Tres clases de defectos pueden ser distinguidas:

- A: Intersticiales: cuando átomos o iones del cristal ocupan posiciones retrastables en los intersticios de la estructura, es decir, entre las posiciones que corresponden a una mínima energía potencial.
- B: Vacancias: posiciones en la red que pueden estar desocupadas y

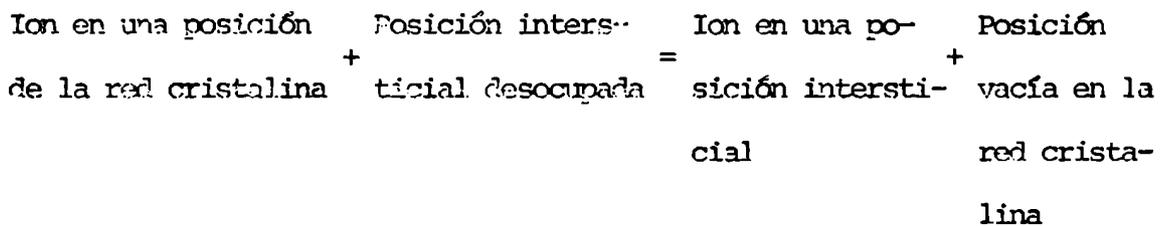
pueden ser tanto aniónicas como catiónicas.

C. Impurezas: posiciones en la red que están ocupadas por átomos ajenos a la misma. Pueden ocupar lugares normales en la red, o ubicarse intersticialmente. En el primer caso se denomina al proceso, incorporación de la impureza a la red.

Puede sumarse a esta clasificación el grupo de dislocaciones de la red cristalina. La formación de vacancias e intersticiales en un cristal puro y estequiométrico fueron puntualizadas por Frenkel y por Schottky, denominándose con su nombre los defectos por ellos descriptos.

En el caso de los defectos Frenkel un anión o catión puede ser desplazado de su posición normal a una posición intersticial distante originando un par intersticial-vacancia.

Haciendo analogía con una reacción química el proceso de formación de un defecto Frenkel puede ser descripto por:



Los defectos Schottky son originados cuando igual número de aniones y cationes son alejados de sus posiciones normales hacia superficies externas o internas, es decir, que consisten en vacancias aniónicas y catiónicas presentes en igual número.

Aunque pueden desarrollarse en un cristal ambos tipos de defectos (Frenkel y Schottky), las energías involucradas en su formación podrán generalmente ser suficientemente diferentes para que un tipo de desorden predomine sobre el otro.

La energía requerida para originar una u otra clase de defec-

tos en un cristal de ClM_2 será aproximadamente de 10 ev (200-250 kcal). Sin embargo debido a la polarización de las inmediaciones (dieléctrico que rodea al ion intersticial o vacancia creada), dicha energía puede ser reducida aproximadamente a 3 ev o aún menos (es un proceso similar a la energía liberada en la disolución de una sal).

La energía de polarización para defectos cristalinos es inversamente proporcional al radio del ion, es decir que será mayor para cationes que para aniones; por lo tanto la energía para la formación de un defecto Frenkel será mayor para un anión que para un catión. Es así que la presencia de aniones en posiciones intersticiales es muy rara.

En razón de las fuerzas repulsivas que sufren los iones intersticiales los defectos Schottky son energéticamente favorecidos en los sistemas en los que los tamaños del anión y del catión son equivalentes. Pero cuando ellos son apreciablemente diferentes, habrá mayor espacio en una posición intersticial para el más pequeño (generalmente el catión), como resultado de que las fuerzas no son tan grandes.

Ello favorece el desarrollo de defectos Frenkel. Además del tamaño de los iones involucrados deben tenerse en cuenta otros factores como: constante dieléctrica (de la cual también depende la energía de polarización) así como la variación en energía de Van der Waals (2). Con respecto a esta última, cabe decir que cuando un ion se mueve a una posición intersticial la ganancia en energía de Van der Waals será mayor cuanto mayor sea la energía de Van der Waals del cristal ideal. Es decir, este efecto juntamente con la polarización,

actuará opuestamente a la repulsión iónica, favoreciendo la formación de defectos Frenkel.

Átomos con energía cinética elevada se originan en sólidos como consecuencia de interacciones con partículas altamente energéticas tales como protones, deuterones, núcleos de helio, neutrones rápidos, electrones, y como resultado directo de un proceso nuclear.

Si la energía transferida es superior a un valor límite, conocido como energía de desplazamiento (ca 25 eV), el átomo será desplazado de su posición en la red, constituyéndose en un "átomo primario". Si su energía es suficientemente alta, este átomo podrá desplazar a otros átomos movilizándolos de sus posiciones, originando una cascada de defectos.

I.4. MOVILIZACIÓN DE DEFECTOS CRISTALINOS

Mientras que la energía de formación de un defecto es considerable (del orden de 5 eV), la energía requerida para la movilización posterior es notablemente menor.

Esa movilización podrá llevarse a cabo por varios caminos, cada uno de ellos caracterizado por una energía de activación. Así, un átomo intersticial podrá pasar a una posición intersticial adyacente, si adquiere suficiente energía. Por otra parte podrá intercambiar su posición con la de un átomo que ocupe una posición normal en la red. Esto se transforma así en intersticial y podrá a su vez intercambiar su posición con otro átomo normal de la red.

La expresión que dará la probabilidad por unidad de tiempo de que un intersticial se desplace a una posición adyacente estará

dada por:

$$q = \nu \exp(-U/kT) \quad (1)$$

Donde ν es la frecuencia de vibración del intersticial, y U es la altura de la barrera de potencial que deberá superar.

Otros mecanismos caracterizado por requerir muy baja energía de activación para lograr la propagación del defecto es conocido como Crowlton dinámico. Es una transmisión focalizada de masa y energía a lo largo de una dirección cristalina o preferencial dada (ej $\langle 100 \rangle$), considerándose cada átomo como una bola de billar, en contacto una con otra. Si por impacto un átomo de ese eje adquiere suficiente energía, podrá ocupar la posición del próximo vecino, y éste la del siguiente, es decir, en ese abigarrado conjunto cada átomo ocupará la posición del vecino, quedando una vacancia al comienzo.

Si cada átomo no abandona su posición, sino que transmite su energía al vecino, se propaga solamente la energía adquirida a lo largo del eje en cuestión, siendo eyectado el último componente. Este mecanismo se denomina focuson.

La posibilidad de que un intersticial se desplace, implica que existe una posibilidad finita de que interactúe con otra clase de defecto. Esta probabilidad será función de la concentración de defectos y de la temperatura (eq. 1). Podrá de esta forma originar un di-intersticial, lo que puede ser observado a temperaturas bajas. La existencia de complejos de orden superior debe considerarse con probabilidad menor.

Considerando la movilización de vacancias, el planteo es más simple que en el caso de intersticiales, dado que este tipo de defecto puede moverse por el sólo hecho de aceptar átomos de los sitios estruc-

turales vecinos. Por supuesto en la práctica sólo los átomos son capaces de moverse y el desplazamiento sucesivo de átomos determina la impresión de movimiento de la vacancia. (Análogo al desplazamiento de un agujero positivo al capturar un electrón). También pueden originarse di-vacancias.

I.5. EL MODELO DE RETROCESO Y SU COMPORTAMIENTO

Parte de los átomos producidos como consecuencia de la transformación nuclear se encuentra en un estado químico distinto. Se denomina rendimiento a la fracción de átomos que presenta esas características. Por otra parte la proporción de átomos radiactivos que permanecen en el mismo estado químico inicial se denomina "retención". Si no se producen transformaciones "a posteriori" la fracción que constituye el "rendimiento" se encuentra libre de portador isotópico, estando la fracción "retención" mezclada con el material inactivo irradiado inicialmente.

Para alcanzar un valor dado de retención pueden haber contribuido dos procesos:

- a) Que la energía de retroceso no sea suficiente para romper la unión química por la cual los átomos involucrados seguirán formando parte del compuesto inicial. Esto constituye la llamada "retención primaria", y
- b) la recombinación de los átomos libre o de retroceso producidos con las irradiaciones, que da origen a la denominada "reacción de retención".

El proceso de retención primario da lugar a valores bajos de retención, mientras que las reacciones de retención, indudablemen-

te favorecidas en sistemas condensados, llevan a valores elevados de la misma.

En el estado gaseoso (por ejemplo halógenos orgánicos) la retención es del orden de 0 a 10%, pero en líquidos y sólidos alcanza valores bastante más grandes, llegando a 90-100%. Sin embargo algunos compuestos condensados muestran valores bajos de retención(3, 4, 5.)

Las reacciones de retención, o proceso secundario, fueron demostradas por evidencias experimentales. Así si un material irradiado es sometido a tratamiento térmico o "recocido", se observa una variación de la retención que dependerá de la temperatura, tiempo de calentamiento, estado físico del material, etc. (6, 7, 8, 9, 10, 11).

Se han desarrollado distintos modelos que tienen en cuenta las diferentes formas en que un átomo de retroceso puede perder su energía cinética para estabilizarse bajo una cierta forma química. Con ello se intenta explicar tanto los factores determinantes de los procesos secundarios de la retención así como la distribución de las especies radiactivas formadas.

Pasaré a enumerarlos someramente:

- I.5.a. Modelo de las colisiones elásticas: Propuesto por Libby (12) para explicar los fenómenos observados en haluros orgánicos, postula que la retención es debida al desplazamiento de los átomos inactivos por átomos de retroceso del mismo elemento. Dicho reemplazo se produciría por choque tipo "bola de billar" (con cuyo nombre también se conoce este modelo), lográndose así una transferencia completa de momento y energía. No permite explicar la distribución de las

formas químicas originadas.

I.5.b. Modelo de fragmentación al azar propuesto por Willard (13):

Distingue entre procesos en fase gaseosa y en fases condensadas, suponiendo, en ese último caso, que todos los choques son inelásticos.

De esta forma el átomo de retroceso perderá su energía, provocando en el choque la disociación al azar de las moléculas que lo rodean, dando origen a especies excitadas. La recombinación del átomo de retroceso con esas especies explicaría sin ninguna especificidad la gran variedad de productos encontradas.

De esta forma, toda reacción sería, en principio, posible.

I.5.c. Modelo de la pérdida de ligandos: Propuesto igualmente por Libby

(14) para explicar la distribución de especies originadas en sólidos, propone que el átomo central de un ion del tipo ML^{+n} pierde por retroceso uno o más de sus ligandos. La reacción de las especies así originadas con el solvente, en el momento de disolver el cristal, llevaría a los productos obtenidos finalmente. Basándose en este modelo, otros investigadores justificaron las transformaciones sufridas por distintos oxianiones. Así Green (15), refiriéndose al cromato de potasio, postuló que por ruptura de la unión Cr-O, por retroceso, se liberarían del radical cromato iones oxígeno, originándose como productos primarios en el cristal entidades como CrO_3 , CrO_3^{-2} , CO_4^+ y Cr^{+6} según:



Esas especies por interacción con el solvente originarían los

productos finales.

I.5.d. Modelo de la zona caliente: Basado en el modelo propuesto por Seitz y Koeller (16, 17, 18) para explicar la distribución de átomos desplazados en sólidos irradiados, Harbottle y Suttin (19) lo aplicaron al caso de transformaciones nucleares en el mismo medio.

Los principios que justifican el modelo son los siguientes: Como ya dijimos, la energía requerida para que un átomo pase de un lugar en la red a una posición intersticial es del orden de 25 eV. Esa energía es necesaria para vencer la barrera de potencial que se para el átomo de dicha posición intersticial. Una vez vencida, el átomo caerá en un pozo de potencial, y será liberada una cierta cantidad de energía. Si la energía del átomo es inferior a la energía de desplazamiento, entregará su exceso de energía a la red como energía vibracional.

Como consecuencia de ambos procesos se produce una transferencia de energía a la red que podrá provocar un incremento local de la temperatura que puede llegar a unos 1000°K durante 10^{-12} seg. La región así originada se conoce con el nombre de "pico térmico"; su dimensión fue estimada en unos 50 Å de diámetro, verificándose en esas condiciones la fusión de la misma.

Sin embargo la difusión del calor en regiones atómicas es probablemente más rápida que la calculada, por lo que la vida y dimensiones del pico térmico serían menores que las estimadas.

El rápido enfriamiento de dicha zona provocaría que especies reactivas inestables quedasen atrapadas, pudiendo reaccionar "a posteriori" como consecuencia, p.ej, de un tratamiento térmico de la muestra.

Si bien permite explicar el proceso de recocido, el mecanismo poco específico no justifica claramente la característica estereoespecífica de las reacciones de recocido (20, 21), ni la formación por este proceso de isómeros no presentes inicialmente (22).

I.5.e. Modelo de las colisiones focalizadas: Basado en los cálculos de Vineyard (23) fue adaptado por Miller (24) para explicar los efectos químicos observados en sólidos, inducidos por transformaciones nucleares.

Difiere del modelo descrito anteriormente en que la región de reacción está menos afectada y es más pequeña, no habiendo una interacción apreciable de las especies que la integran. Por otra parte el incremento de temperatura es inferior y de menor duración.

Básicamente sus principios son: un átomo de retroceso con una energía de aproximadamente 100 eV rápidamente pierde su energía cinética quedando en reposo en una posición muy próxima (unas pocas distancias interatómicas) al lugar inicial. El daño así producido es limitado, siendo afectados unos pocos átomos de la estructura. La retención primaria se explicaría por originarse transmisiones focalizadas de energía.

El átomo de retroceso una vez que ha perdido su energía se encontraría en un nuevo "ambiente" en el cual podría originar un compuesto estable, permaneciendo intacto en el proceso de disolución o reaccionando con el solvente. Otros átomos en estados metaestables, constituyendo con sus irradiaciones zonas de desorden (vacancias-intersticiales), pueden originar el "rendimiento" de las transformaciones o reoriginar por recocido el compuesto original, incrementando la "retención".

I.6. RECOCIDO TÉRMICO

La transformación que lleva a la desaparición de defectos (p.ej: vacancias, pares Frenkel y Skottky, dislocaciones, etc) en el sólido recibe el nombre de recocido.

Todos los defectos puntuales pueden encontrarse unidos a la red con ciertas energía. El equivalente a esta energía debe ser suministrado para que el defecto pueda desplazarse libremente. Ello puede llevarse a cabo por efecto térmico, por radiación ionizante, por irradiación ultra violeta, etc.

Para defectos en sólidos, las energías de migración no han sido debidamente recopiladas, pero en general la energía de desplazamiento de intersticiales estará comprendida entre 0,1-0,5 eV, mientras que la migración de vacancias estará caracterizada por energías superiores a ese rango.

Por supuesto, si las intersticiales se producen como consecuencia de la irradiación, a menos que la temperatura se mantenga baja, durante la misma podrá verificarse la migración de intersticiales dando origen a algún tipo de interacción.

Williams (25) pudo observar la variación de la retención con el tiempo de irradiación de pentafluoruro de antimonio, puntualizando por primera vez el recocido del átomo de retroceso por acción de la radiación ionizante.

Por tratamiento térmico de cristales de cromato de potasio irradiados, Green y Maddock observaron un efecto análogo: incremento de la retención con la temperatura de recocido térmico.

El recocido aplicado a distintos compuestos brindó una información abundante y valiosa que, si bien ha dado lugar a distintos

modelos, no ha permitido lograr resultados generalizables en virtud de que los procesos de recombinación no siguen una cinética simple.

Los modelos propuestos consideran que en el proceso de recorrido se verifica la recombinación de átomos de retroceso (intersticiales) y de vacancias asociadas ya sea por desplazamiento mutuo o individual.

Siguiendo esta premisa se desarrolló una serie de tratamientos cinéticos a fin de establecer el mecanismo que gobierna al fenómeno observado.

Los modelos desarrollados pueden clasificarse según que los procesos que describen estén caracterizados por una energía de activación discreta o por una energía de activación continua.

I.6.a. Procesos caracterizados por una única energía de activación

Puede considerarse que la distribución de defectos comprenderá zonas que interactuarán con sus alrededores.

La existencia de intersticiales y vacancias en una red cristalina provoca la deformación elástica de la misma, favoreciendo la recombinación de defectos dado que se alterará la barrera de potencial de difusión.

Así, en un movimiento de un intersticial, la barrera de potencial podrá ser disminuída, por ej. a un valor E , siendo la frecuencia de movimiento hacia el defecto, bajo una excitación térmica a una temperatura de T °K, igual a

$$\dot{Q} = Q^* \exp(-E/KT) \quad (2)$$

Q^* es la frecuencia normal de vibración de los átomos en la red cristalina ($Q^* = 10^{13} \text{ seg}^{-1}$).

En el movimiento de vacancias, la barrera de potencial de un átomo próximo a la vacancia y entre éste y el intersticial puede ser disminuída, y en consecuencia incrementada la frecuencia de vibración de ese átomo hacia la vacancia. Eso es equivalente al movimiento de la vacancia hacia el intersticial con la misma frecuencia de salto.

Sobre la base de las evidencias experimentales el proceso de recocido puede ser dividido en fases o estados: el primero de ellos corresponde a la recombinación de pares de defectos, separados una cierta distancia uno de otros, que se encuentran dentro de la zona de perturbación. Fuera de esa región, los defectos se mueven en forma desordenada, pudiendo algunos pasar a la zona perturbada y recombinarse. Eso corresponde al estado 2. Por último algunos defectos migrarían pudiendo combinarse con defectos propios del cristal o ser atrapados en la superficie o en dislocaciones, contribuyendo al estado final. Este esquema fue analizado matemáticamente, por Fletcher y Brown (27), suponiendo que los átomos intersticiales estaban quietos, siendo las vacancias las que difundían.

Estos autores en su desarrollo demuestran que el recocido térmico será función de la relación t/τ siendo $\tau = \frac{1}{\nu}$: tiempo medio de salto y t el tiempo de recocido. De (2) $\tau\tau = \nu = \nu \exp(-E/kT)$.

El efecto de la temperatura se verificaría a través de τ , pudiendo ser obtenido un mismo grado de recocido, a dos temperaturas distintas, corrigiendo adecuadamente el tiempo de recocido.

Así es posible combinar los datos experimentales de recocido isotérmico a diferentes temperaturas y construir una sola curva equivalente al conjunto.

Para ello se debe elegir una temperatura de referencia y des-

plazar convenientemente, con respecto a la curva isotérmica que le corresponde, las obtenidas a otras temperaturas. La curva compuesta resultante podrá ser descripta por una ecuación unimolecular, bimolecular, por una función de error o por una combinación de ellas.

Para el caso de alcanzar el mismo grado de recocido a dos temperaturas diferentes, se verifica que $\Delta (\log t) = E/K \Delta \left(\frac{1}{T}\right)$

Es decir que la variación de los factores de ajuste de escala de tiempos está relacionada con la inversa de las temperaturas absolutas. Ello permite, representando $\Delta (\log t) = f \left(\frac{1}{T}\right)$ obtener la energía de activación correspondiente al proceso de recocido.

La aplicación experimental de este modelo hace que ninguna ecuación cinética o mezcla de ellas permite justificar la curva compuesta obtenida (28-29). Surge así la contradicción entre la aparente evidencia de un único proceso caracterizado por una energía de activación determinada, y la dificultad de caracterizar el proceso con una ecuación cinética razonable.

I.6.b. Energía de activación variable.

Para explicar la cinética de variaciones de resistencia en films metálicos Vand (30) sugirió que los defectos responsables de las variaciones podrían estar caracterizados por energías de activación distintas. Siguiendo este concepto Primak (31) realizó un análisis matemático detallado de la cinética del proceso de recocido considerando que era caracterizado por un espectro amplio de energías de activación.

En este tratamiento se supone que un proceso de recocido

estará caracterizado por una ecuación diferencial del tipo:

$$- \left(\frac{dN}{dt} \right) = K N^n \quad (1)$$

siendo:

N: concentración de posibles especies reaccionantes.

t: tiempo

n: orden de reacción (no restringida a valores enteros)

K: definida según:

$$K = A \exp \left(- \frac{E}{kT} \right) \quad (2)$$

E: energía de activación

k: cte. de Boltzman

En general q no se puede determinar directamente. Sin embargo en la mayoría de los casos, puede medirse una propiedad proporcional al número de procesos que pueden ocurrir, estableciéndose una relación del tipo:

$$P = f \cdot N \quad (3)$$

reemplazando (2) y (3) en (1):

$$- \left(\frac{dP}{dt} \right) = A \cdot f \exp \left(- \frac{E}{kT} \right) \left(\frac{P}{f} \right)^n \quad (4)$$

Para el caso de un proceso que tiene una energía de activación discreta se puede integrar (4) obteniéndose:

$$P = p_0 \left[1 - (1-n) B t \exp \left(- \frac{E}{kT} \right) \right]^{\frac{1}{1-n}} = p_0 \theta (\gamma) \quad (5)$$

siendo p_0 el valor de la propiedad p a $t=0$

$\theta (\gamma)$ es denominada la función característica de recocido.

De esta forma una representación del logaritmo de t en función de $1/T$ debería ser lineal para un valor dado de p. Pero ello no es

lo que generalmente ocurre.

Si por el contrario el proceso cubre un rango de energía de activación, el valor medio de la propiedad $p(t)$ será la integral con respecto a todas las energías de activación del conjunto de procesos que se verifiquen en un instante para cada temperatura de recocido.

$$P(t) = \int_0^{\infty} p_0(E) \theta(E, t) dE$$

$P_0(E)$ es la distribución inicial de la propiedad p caracterizada por la energía de activación E siendo $\theta(E, t)$ la función de recocido al tiempo t .

El proceso de recocido puede ser visualizado matemáticamente como el movimiento de la función θ a lo largo del eje de energías en el gráfico de $p_0(E)$ en función de la energía de activación (figura I).

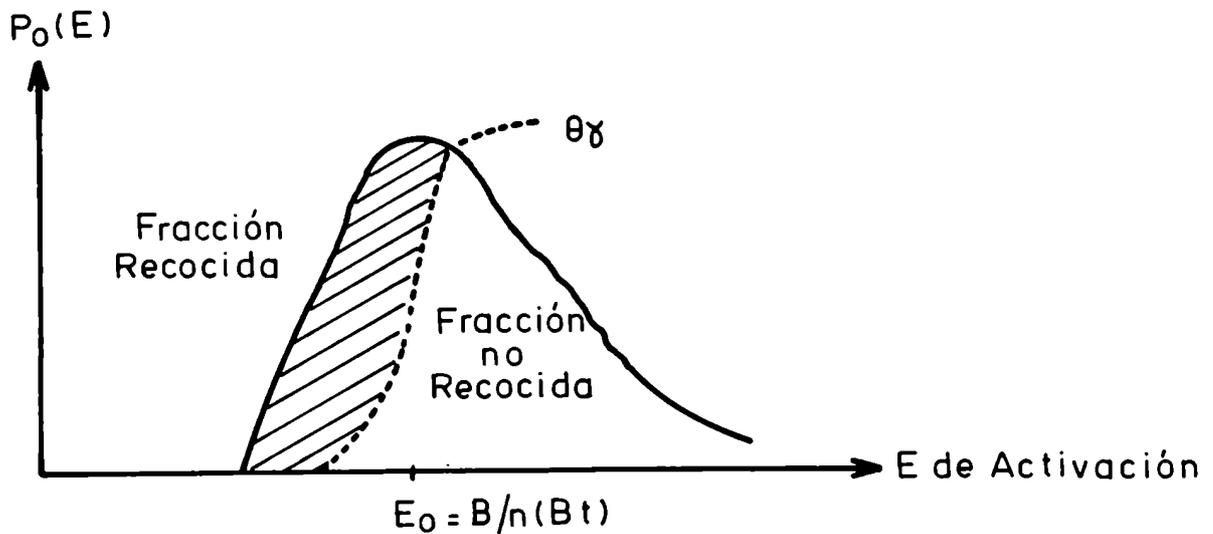


Fig. I

Esquemmatización del desplazamiento de la función de recocido.

A medida que se verifica el recocido en la temperatura T, la función se desplaza a través de la distribución $P_0(E)$, primero rápidamente y luego más lentamente (por la dependencia con $\ln T$).

El punto de inflexión de la función $\Theta(\gamma)$ está determinado por

$$E_0 = kT \ln(Bt) \quad (6)$$

siendo B un factor de frecuencia definido como $B = A (f/P_0)^n$.

E_0 recibe la denominación de "energía de activación característica".

Si se supone que el valor de la función $\Theta(\gamma)$ incrementa abruptamente a partir del valor E_0 , se tendría:

$$P(+)= \int_{E_0}^{\infty} p_0(E) dE \quad (7)$$

$$\text{de (6)} \quad dE_0 = kT d \ln t$$

$$\text{y de (7)} \quad dP(t) = p_0(E_0) dE$$

y reemplazando dE resulta:

$$dP = p_0(E_0) kT d \ln t$$

$$\text{luego} \quad p_0(E_0) = 1/kT dP/d(\ln t)$$

Así es posible obtener la distribución de $p_0(E_0)$ con la energía de activación representando $\frac{1}{kT} dP/d(\ln t)$ en función de $kT \ln(Bt)$

Pero para ello es necesario en el cálculo de E_0 elegir un factor de frecuencia adecuado y que no resulte arbitrario.

Habottlo y Sutin (32) aplicaron este tratamiento al proceso de recocido de los átomos de retroceso, utilizando como propiedad medible la diferencia entre los valores de retención a tiempo infinito y a tiempo t: $(R_{\infty} - R_0)$

Costea modificó el tratamiento (33,28) tendiendo a eliminar la arbitrariedad en la elección de B y lograr mayor representatividad de la magnitud medida asimilada a p.

El modelo descripto supone, como ya dijimos, una distribución continua de energías de activación permitiendo obtener el valor medio de estas energías que las caracterizarían y los valores aproximados que acoten al espectro.

El modelo de Vand-Prinak, si bien al considerar una distribución de energías de activación es más realista que el de Fletcher y Brown, lleva en su aplicación a reacciones de átomos de retroceso, a encontrar distribuciones continuas y no discretas de energía.

Ya hemos enunciado los posibles mecanismos de interacción de defectos, estando cada uno de ellos caracterizado por una energía dada. No tiene por que haber una distribución continua del número de especies reaccionantes, si se representa su variación con la energía de activación. Es ilógico que a cada una de las energías que comprende el espectro correspondiente le corresponda un proceso o reacción de recocido diferente.

Los hechos experimentales avalan esta afirmación. De los datos de recocido isocrónico del cromato de potasio (34,35) surge que en ciertos intervalos de temperatura no se verifica variación alguna de la "retención", es decir que la población de especies reaccionantes correspondiente a esas energías sería nula o prácticamente nula.

Ello llevaría a un espectro discreto de energías de activación. La aplicación práctica de ese modelo requiere además la composición de una curva de recocido equivalente que supone la obtención de un factor de frecuencia. Puede llegarse así a valores bastante erráticos.

I.6.c: Tratamiento seguido en el presente trabajo:

Con un planteo semejante (es decir con premisas equivalentes) Overhauser (36) estudió el recocido de cobre irradiado con deuterones de alta energía. Experimentalmente llevó a cabo un recocido por pasos del material irradiado, lo que le permitió así obtener una aproximación más realista a la solución del problema encarado.

Como ya vimos, la expresión diferencial para un proceso de recocido sería:

$$- (dp/dt) = A f e^{-E/kT} (p/f)^n$$

En el caso de recocido por pasos se está comparando a un determinado tiempo el cambio en la velocidad de reacción producida por un cambio brusco de temperatura.

Así para dos estados sucesivos del recocido por pasos de una muestra, suponiendo que el proceso ocurre con energías de activación discretas, se puede escribir denominando con 1 y 2 a los sucesivos estados:

$$- (dp/dt)_1 = A f e^{-E/kT_1} (p/f)_1^n$$

$$- (dp/dt)_2 = A f e^{-E/kT_2} (p/f)_2^n$$

Al comienzo del segundo estado el valor de la propiedad es el mismo que al final del primero, por lo tanto se verifica la relación entre ambas expresiones se tendrá:

$$\frac{(dp/dt)_1}{(dp/dt)_2} = \frac{e^{-E/kT_1}}{e^{-E/kT_2}}$$

o lo que es equivalente

$$\ln \frac{(dp/dt)_1}{(dp/dt)_2} = \frac{E (kT_1 - kT_2)}{kT_1 T_2}$$

y denominando al cociente de las pendientes $S(T)$ finalmente tendremos:

$$E = \frac{k T_1 T_2}{T_2 - T_1} \frac{\ln S(T_2)}{S(T_1)} \quad (1)$$

En este planteo también se supone que el factor A es constante y no varía con la energía de activación, pero su influencia no se manifiesta a lo largo de todo el espectro (como ocurre en el modelo de Vand y Primak) sino que se restringe al intervalo de temperatura considerado.

En el apéndice I la validez de esta expresión será analizada de acuerdo con la discusión que W. Primak (31) efectuó sobre la misma.

No hay en la literatura ningún caso de aplicación de esta expresión al análisis del proceso de recocido en reacciones del átomo de retroceso.

En cambio está demostrado que si una muestra de cromato de potasio se calienta a una temperatura dada en una o varias etapas, el resultado final de retención es el mismo.

Hemos aplicado este tratamiento en nuestro trabajo dado que permite caracterizar a las transformaciones que parcialmente se van verificando en una reacción de recocido. La energía de activación calculada para cada uno de los pasos consecutivos será la energía característica o media de los procesos que se verifican en ese intervalo de temperatura (ver apéndice I). Es decir que partiendo de una muestra irradiada se puede seguir la variación de la población de especies de retroce-

so susceptibles de ser transformadas a cada temperatura (o sea que requieren una cierta energía mínima para transformarse o reaccionar) pudiéndose determinar para cada estado la energía de activación característica.

II. ESTUDIO DEL EFECTO SZILARD-CHALMERS EN CROMATOS

Con diferentes objetivos y técnicas ha sido analizado el efecto Szilard-Chalmers en cromatos, pero aún es difícil tener una visión clara de los cambios que ocurren durante la irradiación, almacenamiento y disolución de la muestra. Es también difícil obtener conclusiones valaderas por simple comparación de los resultados presentes en la literatura pues en la mayoría de los casos no está bien definida la influencia sobre los resultados obtenidos de factores tales como velocidad de dosis neutrónica y gamma a que es sometida la muestra durante su activación, la interacción de las especies originadas con el solvente durante la disolución del cristal, etc.

De todos los cromatos, el que ha focalizado la atención de los investigadores es el cromato de potasio en virtud de su gran estabilidad química, grado de pureza con que puede ser obtenido y por presentar la retención un valor próximo al 60% para irradiaciones efectuadas a temperatura ambiente, lo que permite, sumado a su relativamente elevado punto de fusión, llevar a cabo el estudio de los procesos de recocido dentro de intervalos amplios de temperatura.

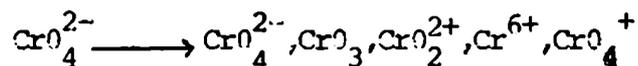
El átomo de retroceso, 51Cr , es originado por la reacción nuclear $50\text{Cr} (n, \gamma) 51\text{Cr}$, estando reunidas sus principales características en la tabla I.

NUCLEIDO	PERIODO DE SEMI-DESINTEGRACION	FORMA DE DESINTEGRACION	ENERGIA (MEV) E INTENSIDAD DE LA RADIA-CION PRINCIPAL EMITIDA	ENERGIA (MEV) DE RX CARACTERIS-TICOS
^{51}Cr	27,8 d	Captura electrónica (100%) E_c (L) 0,103 E_c (K)	$\delta = 0,320$ (%) $e = 0,315$	$XK_V = 0,005$ (100%)

TABLA I

J.H. Green y A.G. Maddock (26) observaron en 1949 que a partir del cromato irradiado podían obtenerse dos fracciones: una fracción $^{51}\text{CrO}_4^{2-}$ que constituía la "retención", y una fracción $^{51}\text{Cr}^{3+}$ que integraba el rendimiento.

Este hecho fue explicado en principio de acuerdo con la teoría de Libby ya discutida. Así para el cromato de potasio se originarían según Green (15)



Las especies así formadas por interacción con el solvente originarían el ion cromato y el ion cromo hexaquo.

Asimismo por calentamiento se recombinarían con oxígeno volviendo a formar la especie original.

El modelo propuesto por Maddock y De Maine (77,38), basado en la recombinación de fragmentos originados por la captura neutrónica, trata de explicar la cinética seguida por el proceso de recocido

térmico. Los autores mencionados encuentran que el incremento de la retención desde el comienzo de recocido hasta alcanzar un valor casi constante puede ser descrito por una relación muy simple. El incremento de retención ($R_x - R_0$) será proporcional a la inversa de la temperatura absoluta que lo produjo. Esta relación empírica constituye la denominada regla de Maddock.

Un factor de importancia en el recocido y que dió lugar a la elaboración de nuevos modelos es la concentración y la clase de defectos presentes o desarrollados en el cristal durante su irradiación (39,40,41,42). En lo referente a las especies químicas formadas como consecuencia del proceso nuclear que da lugar al Cr-51 se ha encontrado que el cromo trivalente forma parte además del ion hexaaquo, de formas dimericas y poliméricas (43,44,45).

En lo que respecta al comportamiento del átomo de retroceso durante el recocido térmico, Andersen y Olesen (34) a partir de curvas de recocido isocrónico, informan de la presencia de tres procesos de recocido distintos a partir de 30°C, estando los dos primeros caracterizados por una cinética de primer orden. Gutlich y Harbotle (35), haciendo igualmente el análisis térmico isocrónico de muestras de cromato de potasio, verifican la presencia de cuatro grupos de procesos caracterizados por distintas energías de activación. Sugieren asimismo la posibilidad de que se suman a ellos procesos que se desarrollarían debajo de la temperatura ambiente y aún a temperaturas inferiores a -55°C.

III. OBJETO DEL TRABAJO

El trabajo experimental que se ha desarrollado puede subdividirse en:

a) Estudio comparativo del recocido por pasos de cromato de potasio, cromato de sodio y cromato de sodio tetrahidrato, irradiados con neutrones a bajas temperaturas en condiciones equivalentes.

A partir de los datos de recocido obtenidos, y utilizando la relación puntualizada por Overhauser (36) en su estudio del recocido de cobre irradiado con deuterones de 12 MeV, se determinó la energía de activación correspondiente a los procesos involucreados.

b) Estudio del estado químico en que se encuentra el 51Cr no cromato originado como consecuencia del proceso nuclear producido en la muestra. A tal fin se desarrolló un método de análisis basado en la utilización de la técnica de electroforesis de alto voltaje.

c) Estudio comparativo del comportamiento de cromato de potasio, cromato de sodio tetrahidrato y cromato de sodio anhidro frente a distintas condiciones de irradiación neutrónica de la muestra. Para ello se utilizaron distintos reactores como fuente de irradiación o se variaron la dosis neutrónicas o gamma recibidas por las distintas muestras. Se incluye el estudio analítico de las variaciones sufridas por las especies de 51Cr - no cromato en las condiciones utilizadas en la irradiación de las muestras.

IV ESTUDIO DE RECOCIDO POR PASOS

IV.I. Parte experimental

IV.I.1. Drogas utilizadas

Cromato de potasio marca "ark" p.a. El producto fue recristalizado en agua y los cristales obtenidos fueron secados a temperatura ambiente en desecador a presión reducida, sobre pentóxido de fósforo.

Cromato de sodio tetrahidrato marca "Baker" p.a.: fue utilizado sin purificación previa. La estabilidad térmica del hidrato en las condiciones experimentales a utilizar fue estudiada gravimétricamente, encontrándose que por encima de 60°C se verificaba la deshidratación parcial del mismo.

El cromato de sodio anhidro fue obtenido a partir de la sal hidratada por deshidratación a temperatura ambiente en desecador a presión reducida sobre pentóxido de fósforo. La identidad del compuesto fue verificada gravimétricamente y por análisis de difracción de rayos X.

La presencia de cationes bivalentes en la droga fue determinada analíticamente estando los resultados registrados en la tabla II.

Tabla II

Droga	Ba	Sr (ppm)	Ca
K_2CrO_4	6	3	25
$Na_2CrO_4 \cdot 4H_2O$	6	3	2
Na_2CrO_4			

IV.I.b. Tiempo de irradiación de la muestra

Dado que el objeto de esta primera parte fue el de estudiar comparativamente el recocido por pasos de los distintos cronatos, se calcularon los tiempos de irradiación a que se debía someter la muestra a fin de que la dosis gamma recibida durante la irradiación fuese equivalente para todas ellas.

La energía absorbida por la materia como consecuencia de la interacción con la misma de las radiaciones ionizantes (o dosis absorbida) es de interés básico dado que representa la cantidad de energía útil para la producción de cambios físicos, biológicos, químicos.

Es esencial para estimar dicha dosis absorbida el conocimiento del coeficiente de absorción de energía o sea la cantidad de energía disipada por los electrones secundarios en movimiento y que han sido originados como consecuencia de la interacción entre los fotones incidentes y la materia.

La transferencia de energía del fotón a la materia es un proceso en dos etapas involucrando la conversión de la energía del fotón a energía cinética del electrón, y la disipación de la energía cinética de los electrones secundarios a lo largo de su trayecto, por colisión con otros electrones, con la consiguiente producción de excitación y ionización de los átomos del medio. La transferencia de energía directa de los fotones a la materia, no involucrando electrones como portadores intermediarios de energía, (como es por ejemplo la absorción foto-nuclear) es relativamente despreciable o poco importante.

La velocidad de transferencia de energía del haz de foto-

nas a los electrones es proporcional al número de fotones que llegan al volumen de interés (o sea el flujo de fotones) y a la energía de esos fotones. El factor de proporcionalidad es el coeficiente de absorción o de transferencia lineal de energía.

Será posible calcular la energía absorbida (E_s) si se efectúa la integración del flujo de fotones a través del volumen de interés y del rango de energía involucrado.

$$E_s = \int_{\Delta V} (dV)^3 \rho(r) \int_0^{Emax} dE \phi(E,r) E \frac{Y_{em}(E)}{\rho} \quad I$$

E_s : Mev seg^{-1} : Energía absorbida.

E : Mev: Energía de la radiación incidente.

$\phi(E,r)$: $\text{Mev}^{-1} \text{cm}^{-2} \text{seg}^{-1}$: Flujo de fotones.

Y_{em}/ρ : g cm^{-2} Coeficiente másico de absorción.

Esta integración no puede efectuarse en el caso de una γ irradiación en el reactor pues no se conocería el flujo de fotones que interactuará con la muestra, ni el espectro de energía que abarca. Pero manteniendo constantes las condiciones de irradiación, de la expresión (I) surge para un par de muestras:

$$\frac{E_{s1}}{E_{s2}} = \frac{Y_{m1}/\rho_1}{Y_{m2}/\rho_2} = f \quad (II)$$

donde los subscriptos 1 y 2 se refieren a las muestras 1 y 2.

En caso de desear que ambas muestras reciban la misma dosis total el factor f será el que regulará los tiempos de irradiación de las mismas:

Tiempo de irradiación de la muestra 1: $f \times$ Tiempo de

irradiación de la muestra 2. (III)

Precisamente el interés es el de irradiar las distintas muestras de cromatos en forma tal que reciban la misma dosis gamma.

Para ello y de acuerdo con (II) deben calcularse los respectivos coeficientes másicos a fin de determinar f y luego aplicar III.

En la tabla (II) puede apreciarse para distintas energías los valores de los coeficientes lineales para los procesos Compton y fotoeléctrico, el coeficiente másico total, y los tiempos de irradiación.

Los valores de los coeficientes lineales Compton, fotoeléctrico fueron calculados teniendo en cuenta que para un compuesto $A_n B_m$ el coeficiente lineal de absorción será igual a:

$$G = (nG_A + mG_B) \text{ cm}^{-1}$$

G_A : coeficiente atómico para el elemento A.

G_B : coeficiente atómico para el elemento B.

Los coeficientes atómicos fueron obtenidos de tablas (46, 47, 48, 49) salvo el coeficiente de absorción fotoeléctrico del cromo que fue obtenido de la relación:

$$y = C \lambda^3 + D \lambda^4$$

$$C = 98,72$$

$$\lambda = 12,34/E$$

$$D = 18,54$$

La relación entre coeficiente lineal y coeficiente másico estará dada por:

$$Y/P = G \cdot \frac{M}{P.F.} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ g}$$

de Avogadro

de fórmula

de coeficient lineal de absorció

COMPUESTO	SECCION EFICAZ PARA INTERAC- CION COPTON		SECCION EFICAZ PARA INTERAC- CION FOTOELECTRICA		COEFICIENTE DE ABSORCION		TIEMPO DE IRRADIACION			
	10 ¹⁸ ev	1000 ¹⁸ ev	10 ¹⁸ ev	1000 ¹⁸ ev	10 ¹⁸ ev	1000 ¹⁸ ev				
	-24 cm ² /mol .10		-26 cm ² /mol .10		-21 cm ² /mol .10		seg			
K ₂ CrO	61,40	47,32	20,3	23,10	26,48	0,02	64,49	0,22	0,060	10
Ni ₂ CrO ₄ ·4H ₂ O	66,98	60,30	25,4	74,06	14,26	0,02	57,8	0,20	0,065	9,5
Ni ₂ CrO ₄		39,42	16,94		17,98	0,02		9,21	0,063	9,5

TABLE III

IV.I.c. Irradiación de las muestras

Las muestras fueron encapsuladas en recipientes evacuados de polietileno de 0,5 cm de diámetro por 4 cm de longitud.

La irradiación se llevó a cabo en el sistema neumático del reactor H.F.R. sito en el Reactor Centrum Nederland, Holanda. El flujo de neutrones térmicos en la posición de irradiación fue de $2,5 \cdot 10^{13}$ n.cm⁻² seg⁻¹, siendo la intensidad de dosis gamma asociada de 200 Mrad/h.

Para llevar a cabo la irradiación a temperatura tan baja como fuese posible, las muestras encapsuladas colocadas dentro de recipientes de titanio de 1 cm de diámetro y 5 cm de longitud fueron mantenidas en nitrógeno líquido hasta que, en el menor tiempo posible, dicho conjunto fue introducido en la cápsula de irradiación, conteniendo hielo seco. Dicha cápsula fue enviada por el sistema neumático a la posición de irradiación. Luego de la irradiación (tiempo 10 segundos) todo el conjunto fue sumergido nuevamente en nitrógeno líquido.

Para cada muestra se efectuó una serie de irradiaciones, seleccionándose la que se realiza en condiciones óptimas.

La posición de irradiación fue en todos los casos la misma, habiendo así recibido la misma dosis neutrónica y gamma los distintos compuestos.

IV.I.d. Tratamiento térmico: recocido de las muestras

El recocido isotérmico entre 6° y 60°C se efectuó en un baño térmico ($\pm 0,2^\circ\text{C}$). Para temperaturas superiores se utilizó una estufa controlada térmicamente.

Las distintas temperaturas utilizadas en el recocido del

cromato de potasio por encima de los 20°C fueron seleccionadas en forma que coincidieron con las regiones de pseudo-plateau del recocido isocrónico presentado por Andersen. (34) Para los restantes compuestos se trató de comparar el comportamiento frente al del cromato de potasio.

IV.I.e. Análisis de las muestras

A fin de obtener la evaluación cuantitativa de la proporción de 51 Cr presente en las formas Cr(VI) (retención) y Cr(III) (rendimiento) en cada una de las muestras, se procedió a efectuar la separación de las mismas utilizando la técnica de precipitación del Cr(VI) bajo la forma de cromato de plomo.

Para ello se introdujeron algunas variantes en la técnica descrita por Green (15) y por Veljkovic y Harbottle (50).

Para el grupo de muestras analizadas correspondientes a recocido a temperaturas inferiores a 0°C el procedimiento utilizado fue:

Aproximadamente 20 mg de la muestra irradiada se disuelve en 30 ml de mezcla eutéctica de cloruro de litio (33,7 gr LiCl/100 gr H₂O) en baño termostatzado a -50°C con agitación continua. Una vez lograda la disolución se agrega 1 ml de solución, pre-enfriada a -50°C, de la mezcla eutéctica con acidez acética 0,2 M y conteniendo nitrato crómico (100 mg/ml).

Se ajusta el valor del pH del medio a 1,5 y se procede a la precipitación por adición de 5 ml de solución de nitrato de plomo 1 M en ácido acético 0,2 M. se retira del baño adicionando solución acética 0,02 M en caso de ser necesario. Se procede a la filtración utilizando papel S y S 589². El precipitado

se lava con solución de nitrato de amonio 0,2 M. La disolución del mismo se efectúa sobre el papel de filtro con peróxido de hidrógeno 30%, y ácido nítrico 25%.

La solución así obtenida al igual que el filtrado se llevan a volumen en matraz aforado.

Para las muestras correspondientes a recocido a temperaturas superiores a 0°C la disolución de las mismas se efectuó en mezcla eutéctica de cloruro de litio 2 M en baño termostático a -2°C, manteniéndose las restantes condiciones equivalentes a las descritas anteriormente.

En ambos casos las técnicas fueron probadas con solución de $K_2^{51}CrO_4$, verificándose la exactitud y reproducibilidad de las mismas.

El análisis radiométrico se efectuó utilizando un espectrómetro monocanal marca Philips conectado a un cristal de pozo de $LiF(Tl)$ de 3x3" y un sistema de conteo automático de muestras constituido por un cambiador de muestras marca Philips con cristal de pozo de $Na(Tl)$ de 3x3" conectado a un espectrómetro monocanal o a un multicanal marca Intertechnique de 400 canales.

En este último caso se procedió a controlar la pureza radiactiva de las muestras, asegurando la ausencia de actividades provenientes de impurezas presentes en las drogas.

En todos los casos el conteo se efectuó luego de haber transcurrido por lo menos una semana de haber finalizado la irradiación de las muestras.

IV.2. Resultados

En las tablas, IV, V, VI y VII se encuentran los resultados correspondientes al recocido por pasos de las distintas muestras. En las mismas se encuentran tabulados los tiempos a los que se obtuvieron muestras, las temperaturas respectivas y los valores del rendimiento (% 51 Cr). En todos los casos se presenta el promedio de las determinaciones, estando el error de las mismas por debajo del 1%.

En las figuras II, III, IV y V se dan las representaciones gráficas respectivas.

Tabla IV
Recocido por pasos del cromato de potasio

Tiempo	Temperatura(°C) de recocido	% CrIII	Tiempo	Temperatura(°C) de recocido	% CrIII
45 min	-195	56,9	2 hr	150	27,7
48 hr	-195	51,5	3hr 30min	150	24,6
16 min	50	43,4	5 hr	150	24,2
1 hr	50	43,1	6 hr	150	24,3
2hr 15 min	50	42,3	24 hr	150	23,0
3hr 30min	50	43,2	35 min	184	22,8
4hr 40min	50	43,1	1 hr	184	22,6
25 hr	50	41,0	2 hr	184	22,4
28 hr	50	39,9	3 hr	184	22,3
38 hr	50	38,2	5 hr	184	22,4
15 min	100	37,1	24 hr	184	21,8
30 min	100	36,5	15 min	240	21,8
1 hr	100	34,3	40 min	240	21,5
1hr 30min	100	32,4	1hr 10min	240	21,5
2hr 11 min	100	31,6	2hr 30min	240	20,1
4 hr	100	31,6	4 hr	240	19,3
6 hr	100	31,6	5 hr	240	18,1
24 hr	100	30,9	24 hr	240	15,9
71 hr	100	29,3	48 hr	240	12,4
10 min	150	27,8			
30 min	150	26,5			
1 hr	150	26,2			

Tabla V

Recocido por pasos de cromato de potasio

Tiempo	Temperatura °C de recocido	% Cr III
22 hr	-195	55,6
25 hr	-195	54,0
74 hr	-195	50,8
71 hr 30 min	-195	47,4
102 hr	-195	45,3
168 hr 20 min	-195	44,3
192 hr	-195	42,5
48 hr	-195	
25 min	-78	48,7
1 hr	-78	47,8
26 hr 15 min	-78	46,8
48 hr 20 min	-78	45,2
49 hr	-79	
10 min	7	43,9
25 min	7	43,8
50 min	7	43,5
2 hr 30 min	7	42,0
3 hr 30 min	7	42,6
5 hr	7	42,3
70 hr	7	41,1
94 hr	7	40,1

Tabla VI

Recocido por pasos de cromato de sodio

Tiempo	Temperatura °C de recocido	% CrIII	Tiempo	Temperatura °C de recocido	% CrIII
45 min	-195	56,6	49hr 30min	100	
22 hr	-195	42,6	10 min	150	20,5
20 min	7	32,4	25 min	150	21,9
1 hr 15 min	7	31,3	50 min	150	21,1
2 hr 15 min	7	28,6	2hr 40 min	150	19,5
3 hr	7	28,8	4hr 5 min	150	18,3
3 hr 45 min	7	28,5	24 hr	150	18,5
22hr 30 min	7	28,2	48 hr	150	18,0
24hr 15 min	7	28,1	10 min	204	14,4
45 hr	7	28,0	25 min	204	14,5
45hr 15 min	7		50 min	204	12,5
50 min	50	27,9	1 hr 20 min	204	13,2
1 hr 15 min	50	28,3			
5 hr 30 min	50	27,9			
24 hr	50	28,0			
24hr 33 min	50				
10 min	100	25,6			
30 min	100	23,2 *			
50 min	100	22,0			
1 hr 30 min	100	21,3			
4 hr	100	21,4			
5 hr 30 min	100	21,3			
24hr 10 min	100	20,9			
48hr 30 min	100	21,2			

*Unico valor

Tabla VII

Recocido por pasos del cromato de sodio tetrahidratado

Tiempo	Temperatura de recocido °C	% CrIII	Tiempo	Temperatura de recocido °C	% CrIII
2 hr 5 min	-195	62,5	24 hr 25min	30	
72 hr	-195	60,2	20 min	60	6,6
95 hr 40 min	-195	58,4	40 min	60	7,9
146 hr	-195	56,9	60 min	60	8,5
119hr 15 min	-195				
10 min	6	49,1			
20 min	6	48,0			
40 min		43,5			
1 hr 40 min	6	41,2			
3 hr	6	39,1			
4 hr	6	38,7			
5 hr	6	36,1			
22hr 35 min	6	29,5			
27 hr	6	25,9			
23 hr 5 min	6				
10 min	30	25,8			
20 min	30	24,4			
40 min	30	23,0			
60 min	30	23,6			
2 hr	30	20,9			
3 hr 30 min	30	17,4			
6 hr	30	15,5			
23hr 10 min	30	9,0			
23hr 55 min	30	7,8			

Rendimiento
%

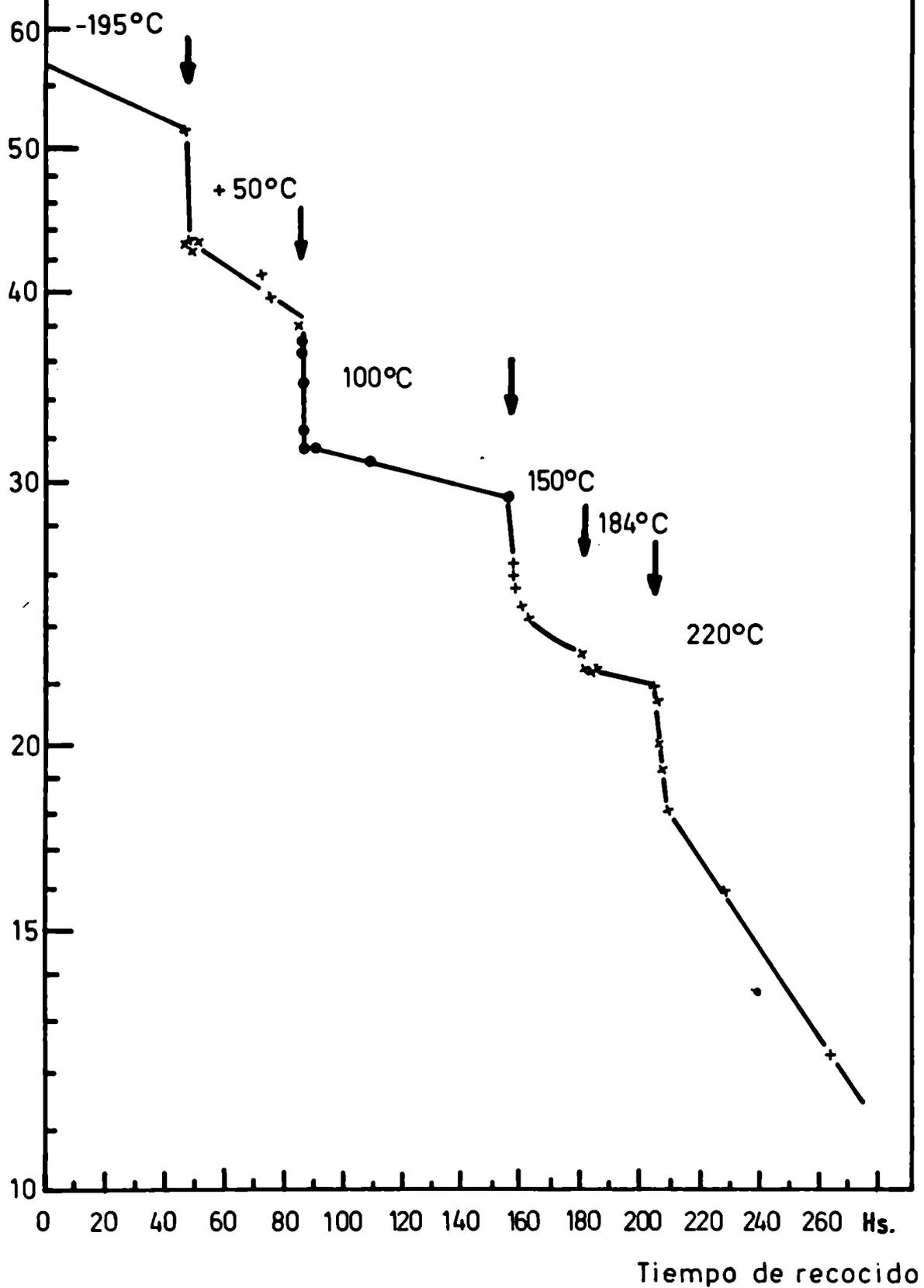


Fig 11 : K_2CrO_4

Rendimiento
%

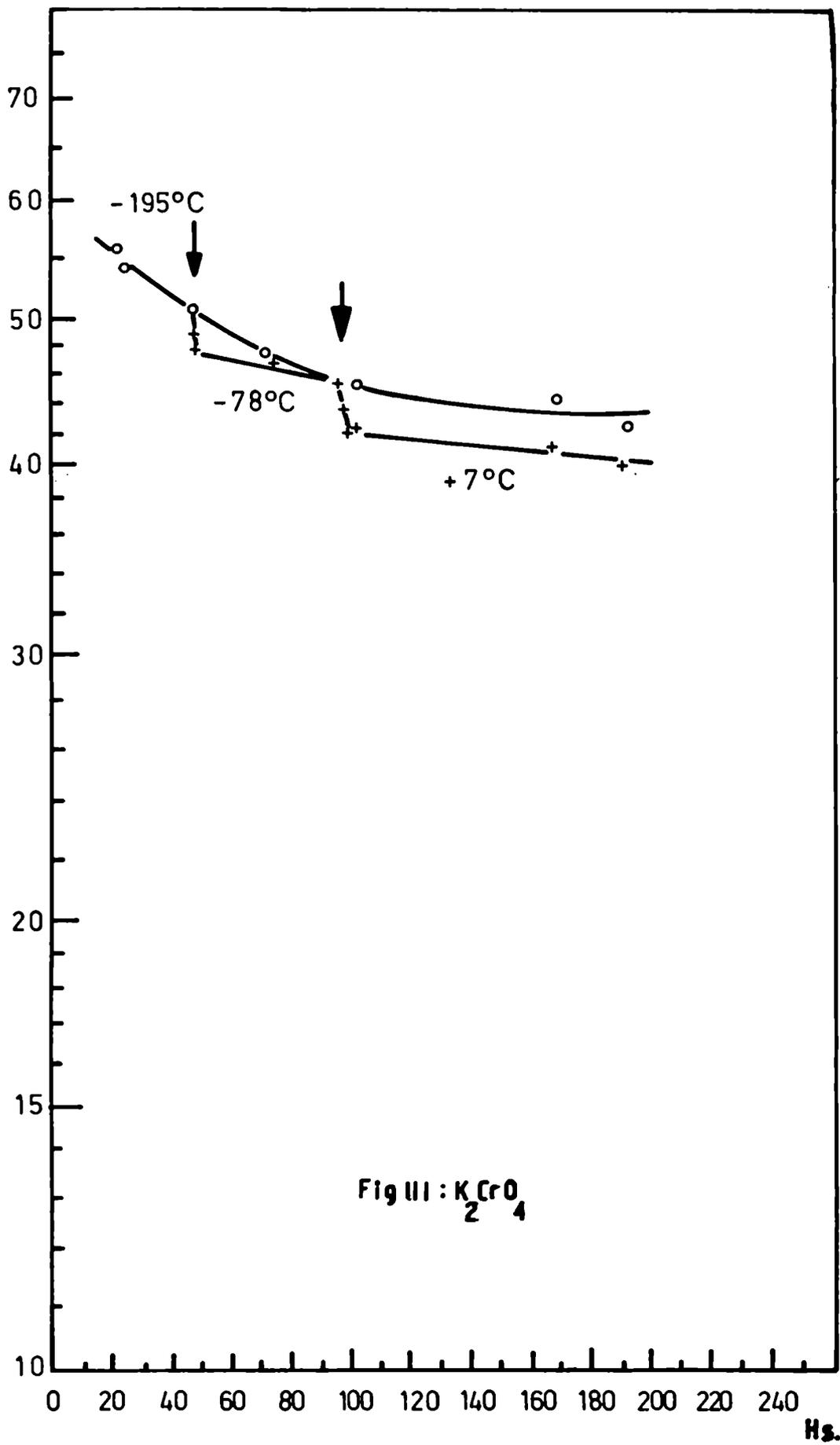


Fig III : K_2CrO_4

Hs.
Tiempo de recocido

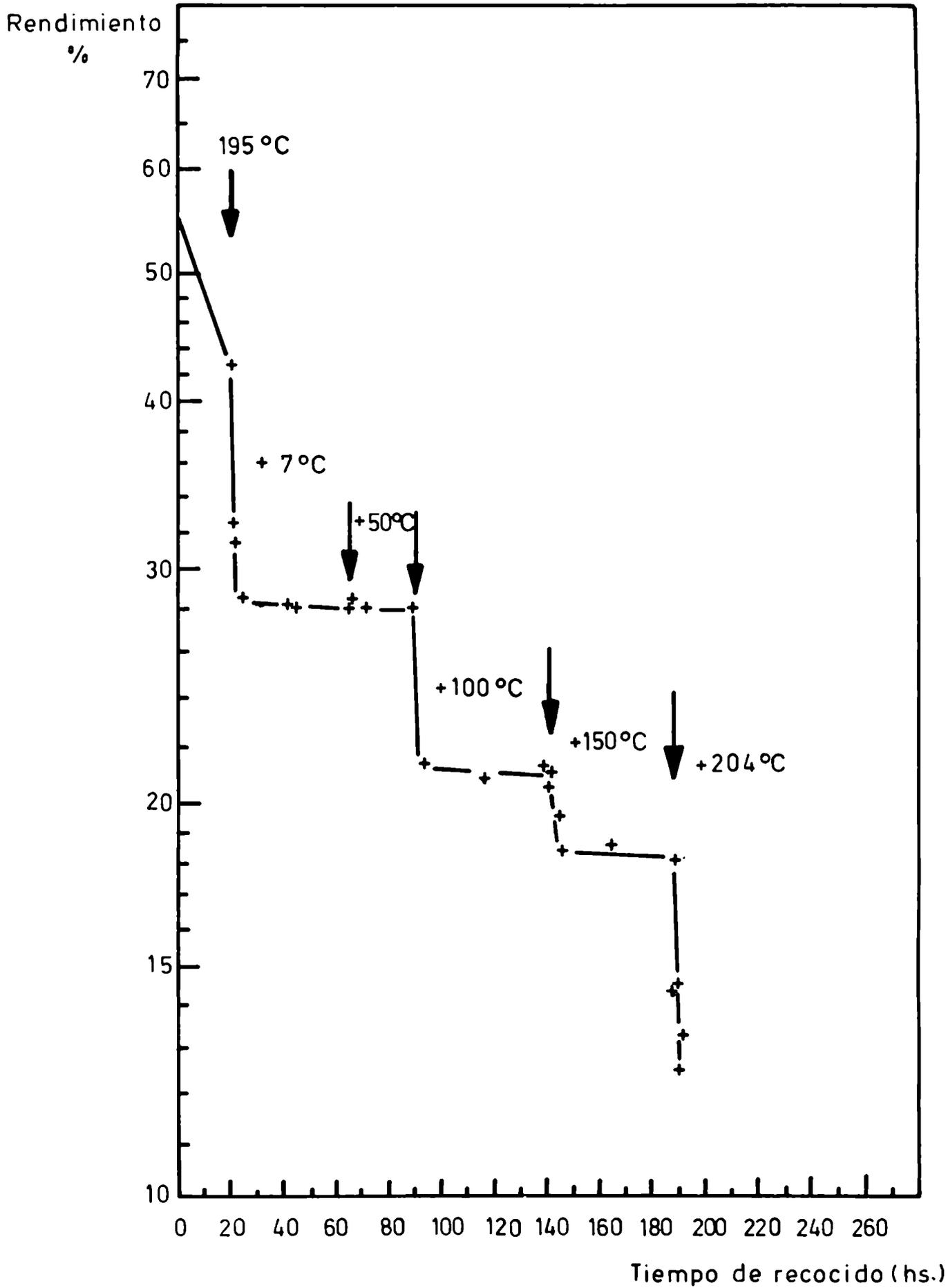


Fig IV: Na_2CrO_4

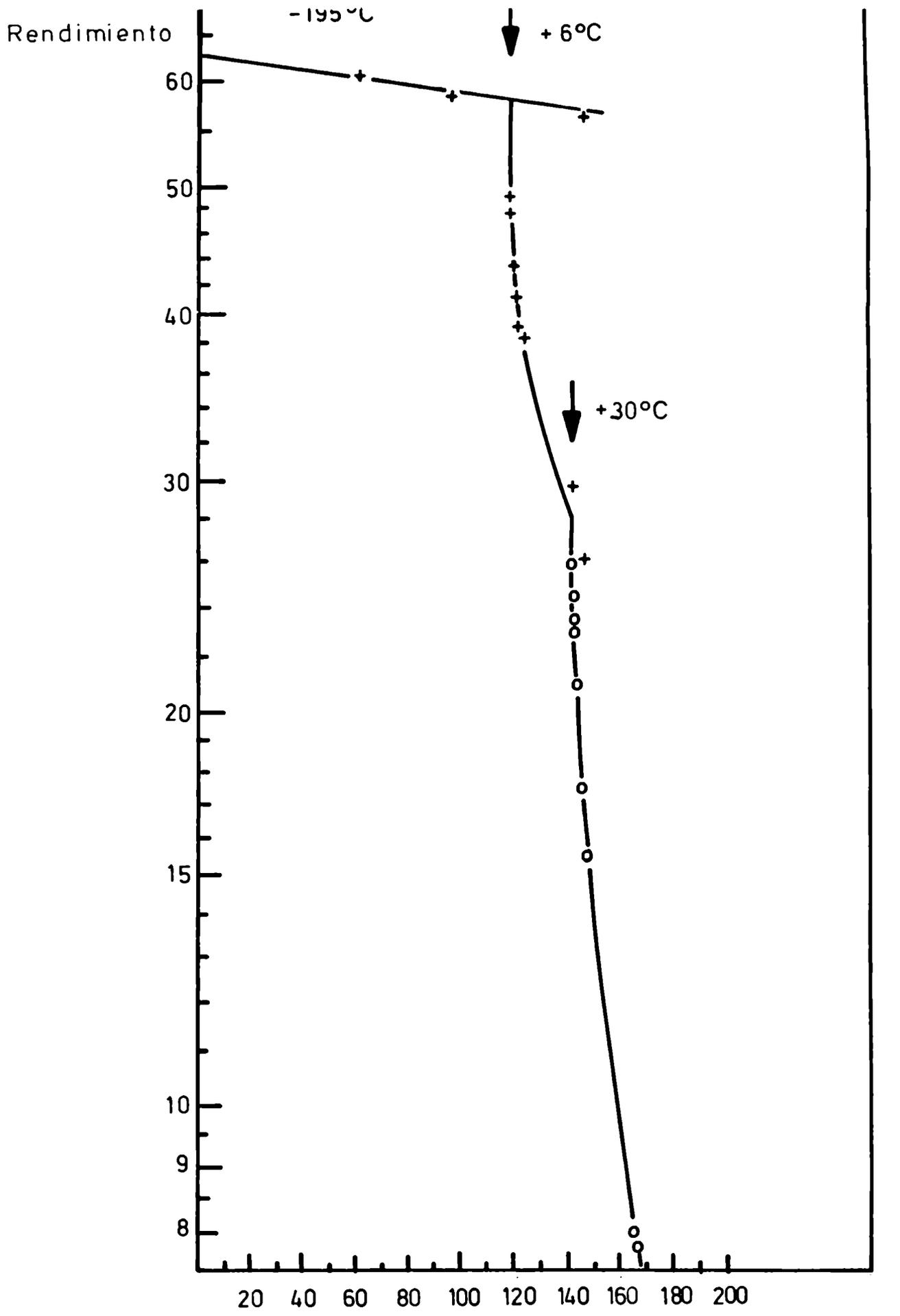


Fig V: $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Tiempo de recocido (hs)

En la tabla VIII se encuentran registrados los valores correspondientes a las respectivas pendientes que fueron obtenidas por aplicación del método de ajuste por cuadrados mínimos a cada serie de valores. Se encuentran asimismo los índices de correlación correspondientes a dicha serie de valores experimentales. Están también tabulados los niveles de significación estadística de cada una de las pendientes, obtenidos por aplicación del test de Snedecor. Por último se presentan los respectivos errores de dichas pendientes.

Cabe señalar que para el caso de recocido a 100°C de K_2CrO_4 , no se calculó la pendiente de la pseudo meseta debido a la baja correlación entre los datos obtenidos. Asimismo puede apreciarse que no existe variación significativa de pendiente para el pasaje de 150°C a 181°C en el caso del K_2CrO_4 .

En la tabla IX se presentan los valores calculados de las energías de activación medias de cada uno de los procesos verificados en el recocido por pasos, conjuntamente con sus respectivos errores.

TABLE VIII

COMPUESTO	TEMPERATURA °C	PENDIENTE (m ⁻¹)	REGRESION	NIVEL DE SIGNIFICACION ESTADISTICA DE LA REGRESION	CORRELACION	ERROR DE LA PENDIENTE (m ⁻¹)
<u>K₂CrO₄</u>	<u>-195</u>	<u>-21,4319x10⁻⁶</u>	<u>-5,28x10⁻³</u>	1 %	1,0	± 1,43x10 ⁻⁶
	<u>-78</u>	<u>-2,1895x10⁻⁴</u>	<u>-5,86x10⁻³</u>	5 %	0,91	± 0,8714x10 ⁻¹
	<u>-78</u>	<u>-1,1067x10⁻⁵</u>	<u>-2,15x10⁻⁴</u>	5 %	0,95	± 2,49x10 ⁻⁶
	7	<u>-11,062x10⁻⁵</u>	<u>-2,66x10⁻⁴</u>	5 %	0,70	± 6,88x10 ⁻⁵
	<u>50</u>	<u>-23,17x10⁻⁶</u>	<u>-3,57x10⁻³</u>	1 %	0,93	± 3,073x10 ⁻⁶
	<u>100</u>	<u>-79,054x10⁻⁵</u>	<u>-2,367x10⁻³</u>	1 %	0,99	± 2,021x10 ⁻⁵
	<u>100</u>	<u>-7,860x10⁻⁶</u>	<u>-1,455x10⁻³</u>	1 %	0,95	± 0,828x10 ⁻⁶
	150	<u>-4,6472x10⁻⁴</u>	<u>-0,106x10⁻³</u>	5 %	0,87	± 1,44x10 ⁻⁴
	<u>150</u>	<u>-2,176x10⁻⁵</u>	<u>-0,9246x10⁻³</u>	5 %	0,83	± 6,397x10 ⁻⁶
	<u>184</u>	<u>-1,6972x10⁻⁵</u>	<u>-4,6118x10⁻⁴</u>	5 %	0,77	± 0,664x10 ⁻⁵
	220	<u>-2,8413x10⁻⁶</u>	<u>-5,465x10⁻³</u>	5 %	0,96	± 1,865x10 ⁻⁵

Subrayado indica meseta

TABLE VIII (Continuación)

COMPUESTO	TEMPERATURA °C	PENDIENTE (m ⁻¹)	REGRESION	NIVEL DE SIGNIFICA- CION ESTADISTICA DE LA REGRESION	CORRELACION	ERROR DE LA PENDIEN- TE (m ⁻¹)
Na ₂ CrO ₄	-195	10,74x10 ⁻⁵	23,766x10 ⁻³	1 %	0,97	± 1,342x10 ⁻⁵
	7	-4,620x10 ⁻⁴	28,25x10 ⁻⁴	1 %	0,97	± 5,343x10 ⁻⁵
	7	-9,076x10 ⁻³	5,839x10 ⁻⁴	5 %	0,69	± 1,431x10 ⁻⁴
	100	-21,488x10 ⁻⁴	7,387x10 ⁻³	5 %	0,82	± 6,41x10 ⁻⁴
	150	-2,279x10 ⁻⁴	2,587x10 ⁻³	1 %	0,63	± 1,163x10 ⁻⁴
	150	-1,692x10 ⁻⁵	2,797x10 ⁻³	1 %	0,58	± 9,6x10 ⁻⁶
	204	-7,50x10 ⁻⁴	1,68x10 ⁻³	5 %	0,74	± 4,05x10 ⁻⁴
Na ₂ CrO ₄ ·H ₂ O	<u>-195</u>	-5,086x10 ⁻⁶	-1,350x10 ⁻³	1 %	0,90	± 0,99x10 ⁻⁶
	6	-18,346x10 ⁻⁴	-1,598x10 ⁻³	1 %	0,98	± 0,24x10 ⁻³
	<u>6</u>	-10,863x10 ⁻⁵	-3,6102x10 ⁻²	1 %	0,97	± 1,0125x10 ⁻⁵
	30	-7,493x10 ⁻⁴	-1,7637x10 ³	1 %	0,76	± 3,73x10 ⁻⁴
	<u>30</u>	-9,34x10 ⁻⁴				

Subrayado indica meseta.

COMPUESTO	TEMPERATURA (°C)	ENERGIA DE ACTIVACION MEDIA (eV)	ERROR (eV)
K_2CrO_4	-195	0,03	0,01
	-78	ca 0,15	
	50	0,73	0,03
	100	1,1	0,1
	150		
	184	1,52	0,03
$Na_2CrO_4 \cdot 4H_2O$	-195	0,05	0,02
	6	0,5	0,1
Na_2CrO_4	-195	0,01	0,004
	50	1,13	0,1
	100	ca 1,3	
	150	1,2	0,25

TABLA IX

IV.3. Conclusiones: De los gráficos obtenidos por recocido de las distintas muestras irradiadas es posible comprobar que en el caso de K_2CrO_4 mantenido a -195°C durante un período de 200 hs existe, aún a esa temperatura, un proceso de interacción o reacción entre las especies originadas (defectos) en la irradiación y el 51Cr (III). Es poco lógico suponer que la reacción se lleva a cabo con defectos presentes ya en el cristal antes de la irradiación, debido a que si éstos reaccionan a -195°C deberían haberse aniquilado ya a temperatura ambiente. El mismo efecto es posible observar en la muestra de $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mantenido a -195°C durante un período de 200 hs. En ambos casos se produce a -195°C un recocido significativo de las muestras irradiadas. Confirmarían este hecho las presunciones de otros autores (51) sobre la presencia de reacción de recocido a temperaturas inferiores a 0°C . Tal hecho no es ilógico si se observan los valores de energías de activación media correspondiente a los respectivos procesos.

Es asimismo notable el comportamiento del recocido de la muestra de $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ que difiere notoriamente de las restantes. En este caso y como principal factor diferenciante se encuentra presente en la red agua de cristalización. La presencia de dicha especie alterará los mecanismos de formación y la recombinación de defectos que se desarrollen en la sal anhidra.

De acuerdo con la descripción realizada en la sección I.3. vemos que la clase de defectos que pueden originarse en un sólido cristalino por efectos de las radiaciones ionizantes son comunes a todos los compuestos. De una sustancia a otra lo que variará será el número de defectos de cada clase originado por efecto de

la radiación y ello estará indudablemente definido por la estructura cristalina del compuesto considerado. Lo mismo valdrá para los mecanismos de movilización y/o interacción de defectos.

De acuerdo con la curva recocido por pasos del $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y de los correspondientes valores de las energías de activación sería lógico pensar que en este compuesto está favorecida la formación de entidades reaccionantes con el ^{51}Cr (III) original, a energías de activación baja y que hace que ya a 30°C el valor de la retención alcance un valor de aproximadamente 92% frente a un 72%, a 50°C , del Na_2CrO_4 .

La visualización de la hipótesis enunciada se puede lograr si a partir de los datos de recocido por pasos se representan las variaciones en la retención (ΔR) producidas como consecuencia de un cambio de temperatura en función de la variación de temperatura (ΔT) que produce dicho cambio. ΔR sería una medida del número de especies reaccionantes, siendo la temperatura una función de la energía necesaria para que dichas especies reaccionen en esas condiciones.

Tal representación resultaría, así, como una esquematización de la variación en la población de especies reaccionantes con la temperatura, para cada uno de los compuestos estudiados.

En el gráfico obtenido puede verse, figura VI, VII y VIII, de una manera general, que existen intervalos de temperatura en los que no se verifican cambios en la retención. Para cada una de las sales estudiadas podemos, además, concluir que:

En el caso del K_2CrO_4 la mayor población de especies reaccionantes se encuentra a temperaturas comprendidas entre 50 y 100°C . Existe luego un intervalo con muy baja población (entre 150 y 184°C), alcanzando la pseudo meseta un valor en la retención de aproximadamente

Fig VI : K_2CrO_4



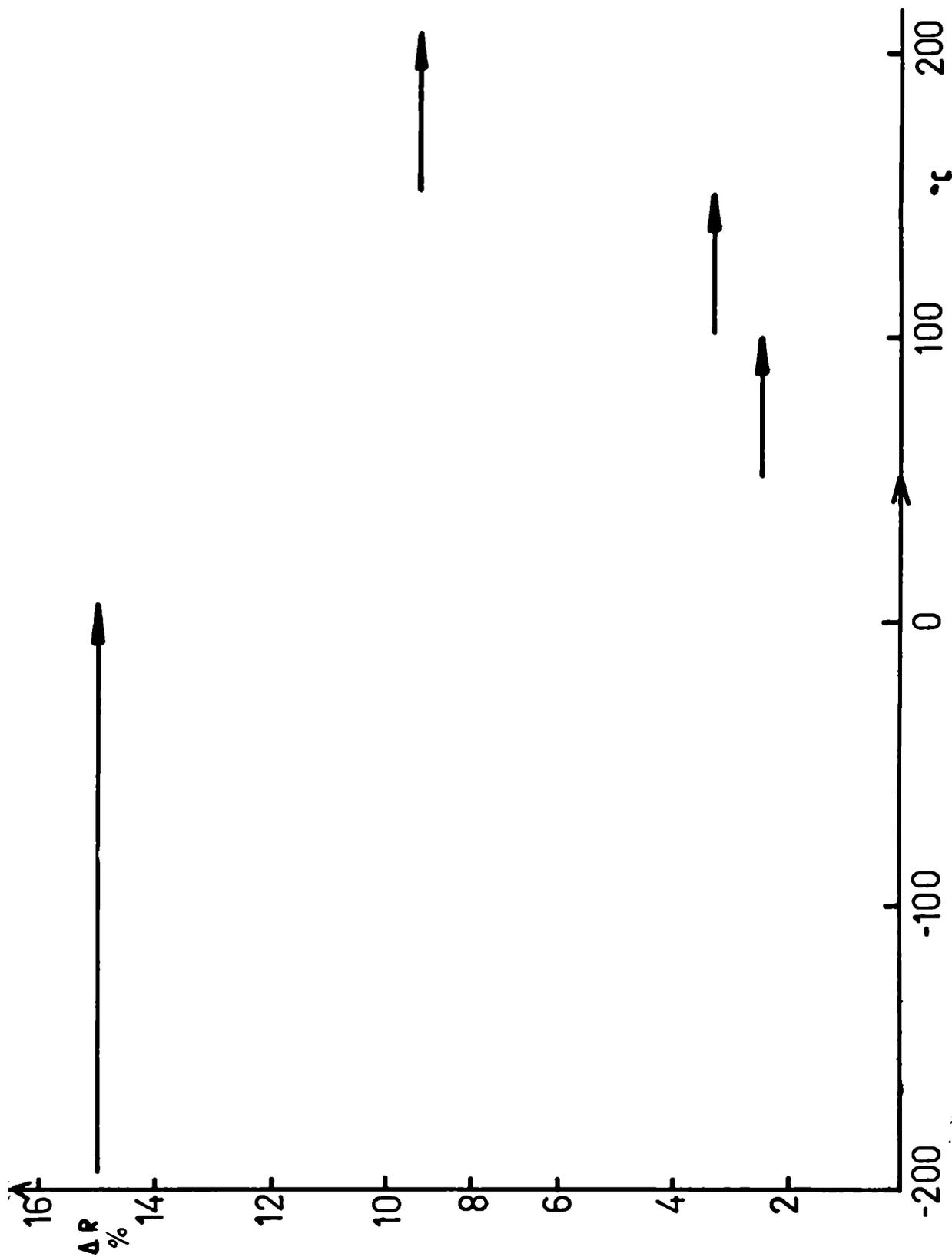


Fig VII : Na_2CrO_4

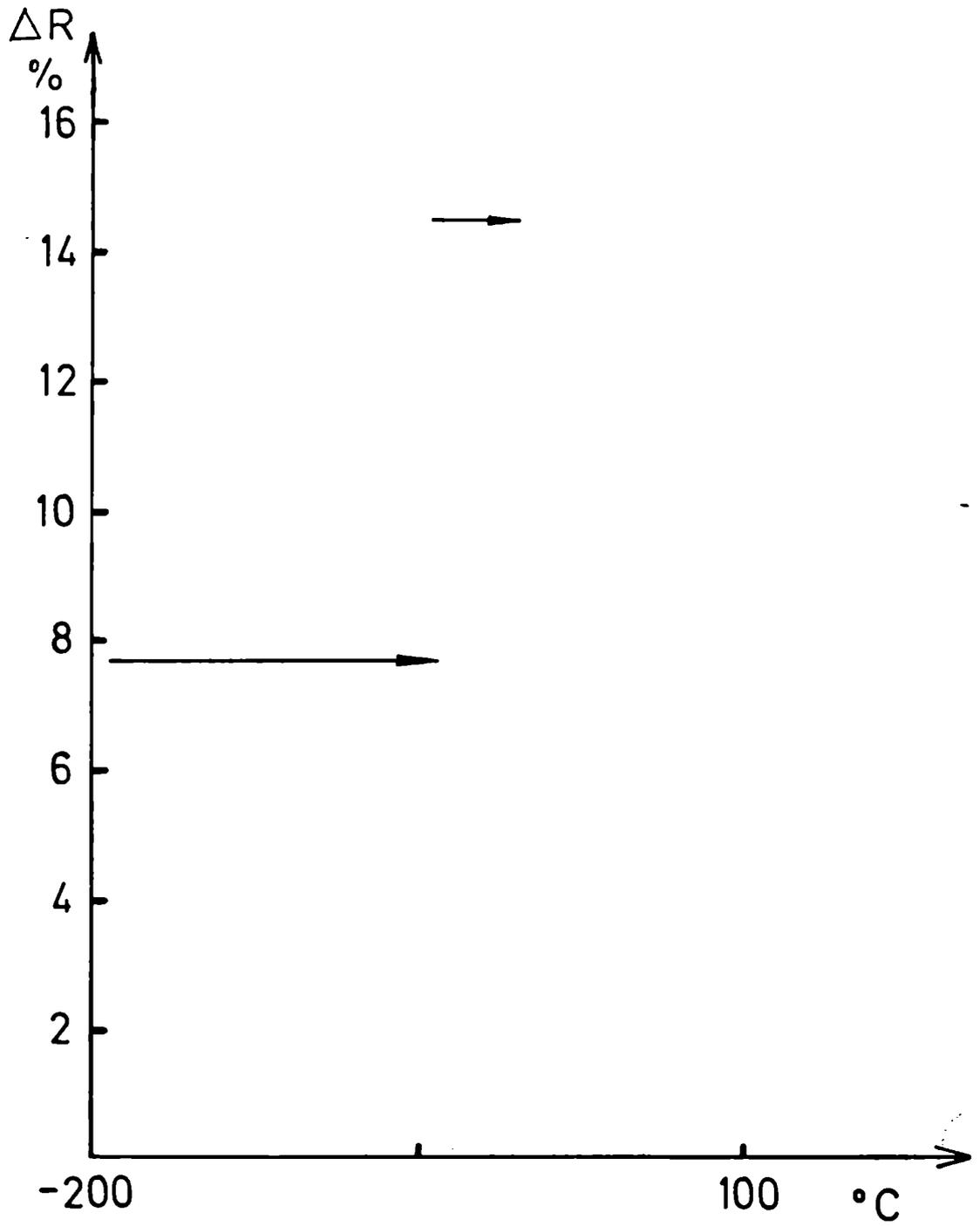


Fig VIII : $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

78%, para luego producirse un nuevo incremento en ΔR a 88%. Indudablemente estas reacciones están caracterizadas por energías de activación mayores.

Para el Na_2CrO_4 la población de especies reaccionantes es elevada por debajo de 0°C , no existiendo especies capaces de reaccionar entre 7 y 50°C , luego de ello nuevamente entran en reacción procesos gobernados por energías de activación superiores.

En el caso del $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ la población de especies capaces de reaccionar con energía de activación baja es lo suficientemente elevada como para que la retención (ΔR) alcance un valor próximo al 92% por debajo de 30°C .

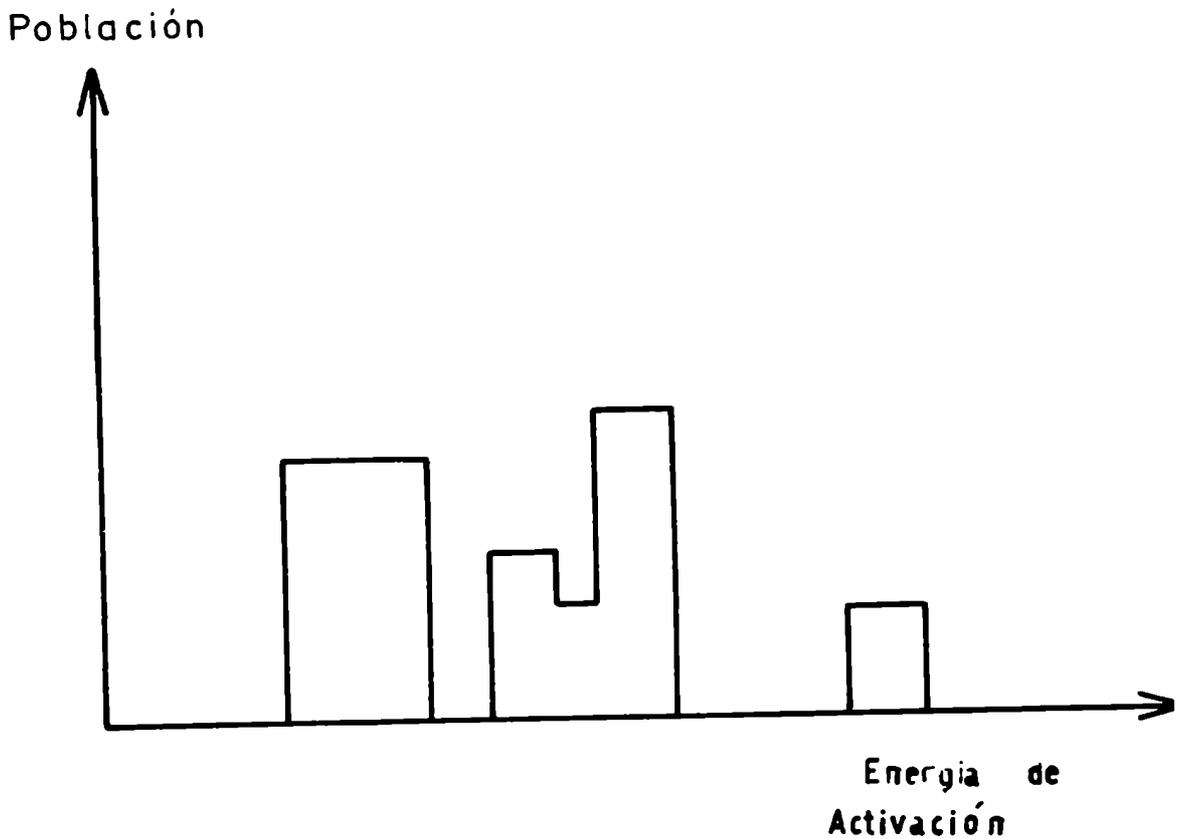


Figura IX

Surgen así que cada compuesto presenta su propia distribución y comportamiento: ello es lógico, como ya dijimos, dado que cada sal presenta su red cristalina característica, definiendo así la clase y el número de efectos desarrollados y el comportamiento del átomo de retroceso.

Ello nos lleva a proponer una función de distribución de especies reaccionantes con la energía de activación, que será característica de cada compuesto, a diferencia de los espectros de energías de activación continuos obtenidos aplicando los modelos de Fletcher y Brown (27) y Van de Primah (30-31).

La función propuesta tendría la forma representada en la figura IX, siendo característica de cada compuesto, variando de uno a otro la forma de la misma, según el número de especies presentes a cada energía involucrada.

V. ANÁLISIS DE LAS ESPECIES DE Cr III FORMADAS POR RETROCESO

V.a. Introducción

En la mayoría de los procesos Szilard Chalmers el número de productos originados y el estado químico de los mismos es amplio y variado, siendo dificultosa su separación e identificación cuando los métodos de análisis involucran la disolución del material irradiado y una marcha química prolongada.

En el caso que nos ocupa, el estado químico del 51Cr III de retroceso no está bien definido.

De acuerdo con las hipótesis de Libby (12) el 51Cr III se origina como consecuencia directa de la reacción nuclear, siendo atrapado como tal en la red, o como producto de reducción, por acción del solvente sobre las especies Cr^{0+4} y Cr^{+6} . Las mismas se originarían a raíz de la ruptura heterolítica en el cromato de potasio, de uniones ión central-átomo de oxígeno.

Por otra parte Andersen y Olesen (34) postulan que la fracción de 51Cr reducido presente en el cristal origina luego de la disolución, ión cromoso y ión crómico. Esta suposición es rebatida por P. Gutlich y G. Harbottle (51) los cuales verificaron la presencia de dímeros y trimeros de 51Cr III en las soluciones de cromatos irradiados. Sólo en el caso de sales hidratadas detectaron la presencia de ion cromoso.

La separación de las especies polinucleares de Cr III fue realizada por éstos últimos utilizando técnicas de intercambio iónico.

Asimismo P. Gutlich y colaboradores (44-45) utilizando técnica de intercambio iónico lograron la separación de formas complejas de 51Cr III mono y polinucleadas, a partir de cristales de

K_2CrO_4 irradiados en reactor nuclear.

Indudablemente las separaciones en columna de intercambio iónico involucran períodos de contacto prolongado entre el material disuelto y distintos solventes. Así P. Gutlich (44-45) menciona el efecto del pH del medio sobre la distribución del $51 Cr III$ entre las distintas especies aisladas.

Estas especies fueron caracterizadas en soluciones de nitrato o perclorato crómico mantenidas a reflujo, alcanzándose el equilibrio entre ellas y el ion oxoquo entre las 8 y 24 horas de calentamiento (52).

Los espectros infrarrojos de las fracciones aisladas muestran un marcado desplazamiento de las bandas de absorción del ión hexaquo y la aparición de una banda de absorción intensa a 270 μ (52,54).

En la Tabla X pueden ser apreciados los valores de absorbancia para las distintas especies mencionadas en la literatura.

Por ello y a fin de estudiar la variación de las posibles especies de $51 Cr III$ presente en la disolución del material irradiado, como consecuencia de la variación en las condiciones de irradiación (dosis neutrónica, dosis gamma, reactor) se trató de lograr la separación de las mismas por técnicas más rápidas tales como cromatografía en capa delgada o electroforesis.

A ese fin y en primera instancia, se debió obtener una mezcla de dímeros y polímeros de $Cr III$.

De acuerdo con la bibliografía (52-53-54) la polimerización hidrolítica del ion $Cr(H_2O)_6^{+3}$ lleva a la formación de las especies $Cr_2(OH)_2^{+4}$ y $Cr_3(OH)_4^{+5}$, estando en ambos casos los átomos de cromo unidos entre sí por puentes hidróxilo de acuerdo a la figura XIII.

Especie	m _r	E	m _γ	E	Ref.
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$	270	4,4			6
	571	13,4	408	15,6	4
	574	13,1	408	15,3	6
	574	13	408	16,5	(')
$\text{Cr}(\text{OH})_2^{+2}$	270	28,1			6
	582	18,9	418	22,5	4
	580	17,2	416	20,1	5
	580	17,0	416	20,0	6
$\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{+5}$	580	19,7	426	31,4	4
	582	18,0	424	28,1	5
	582	18,2	424	29,4	6

(') Presente trabajo

TABLA X

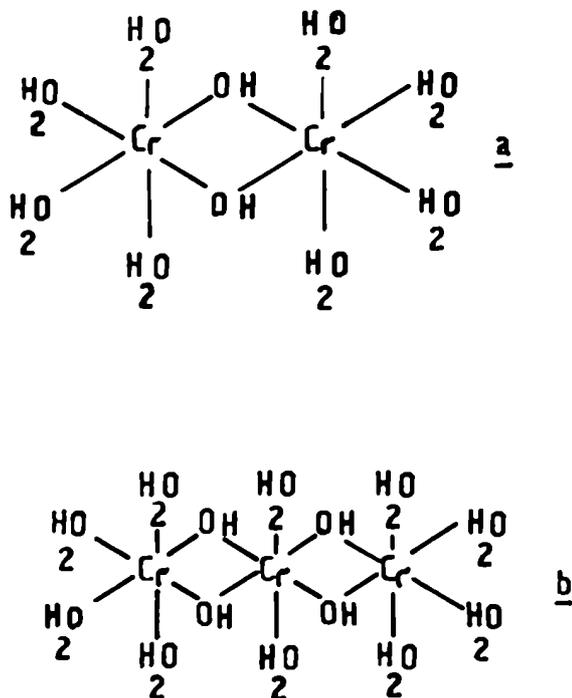


Fig. X.

Estructuras del $\text{Cr}_2 (\text{OH})_2^{+4}$ (a) y del $\text{Cr}_3 (\text{OH})_4^{+5}$ (b)

V.b. Parte Experimental

V.b.I. Otención de las especies de Cr III polinucleares

Una solución de nitrato crómico 0,05 (ph3) fue mantenida a reflujo (52) durante 21 hs. 20'. El pH de la solución luego de ello fue de 2 .

A fin de verificar la presencia de formas poliméricas de Cr III se efectuó el análisis espectrométrico utilizando un espectrofotómetro Beckman de barrido automático.

Se registraron los espectros de la solución original frente a agua bidestilada (figura XI) y los espectros de la solución refluja a distintos tiempos frente a la solución original (figuras XII y XIII). En la tabla X bis se encuentran los

valores de absorbancia para longitudes de onda comprendidas entre 350 y 450 m μ , de la solución original de nitrato crómico y de la solución mantenida a reflujo.

Las determinaciones se efectuaron frente a agua bidestilada utilizando un espectrofotómetro Beckman, con celdas de 1 cm.

En el espectro de la solución reflujo puede apreciarse:

1°) El desplazamiento de las bandas de absorción características del ion hexaquo hacia longitudes de onda mayores, conjuntamente con una deformación de las bandas (hecho lógico si se encuentran las formas poliméricas juntas) y 2°) la aparición de una banda de absorción por debajo de 300 m μ . Ambos hechos concuerdan con la literatura existente, (Tabla X) (52, 53, 54).

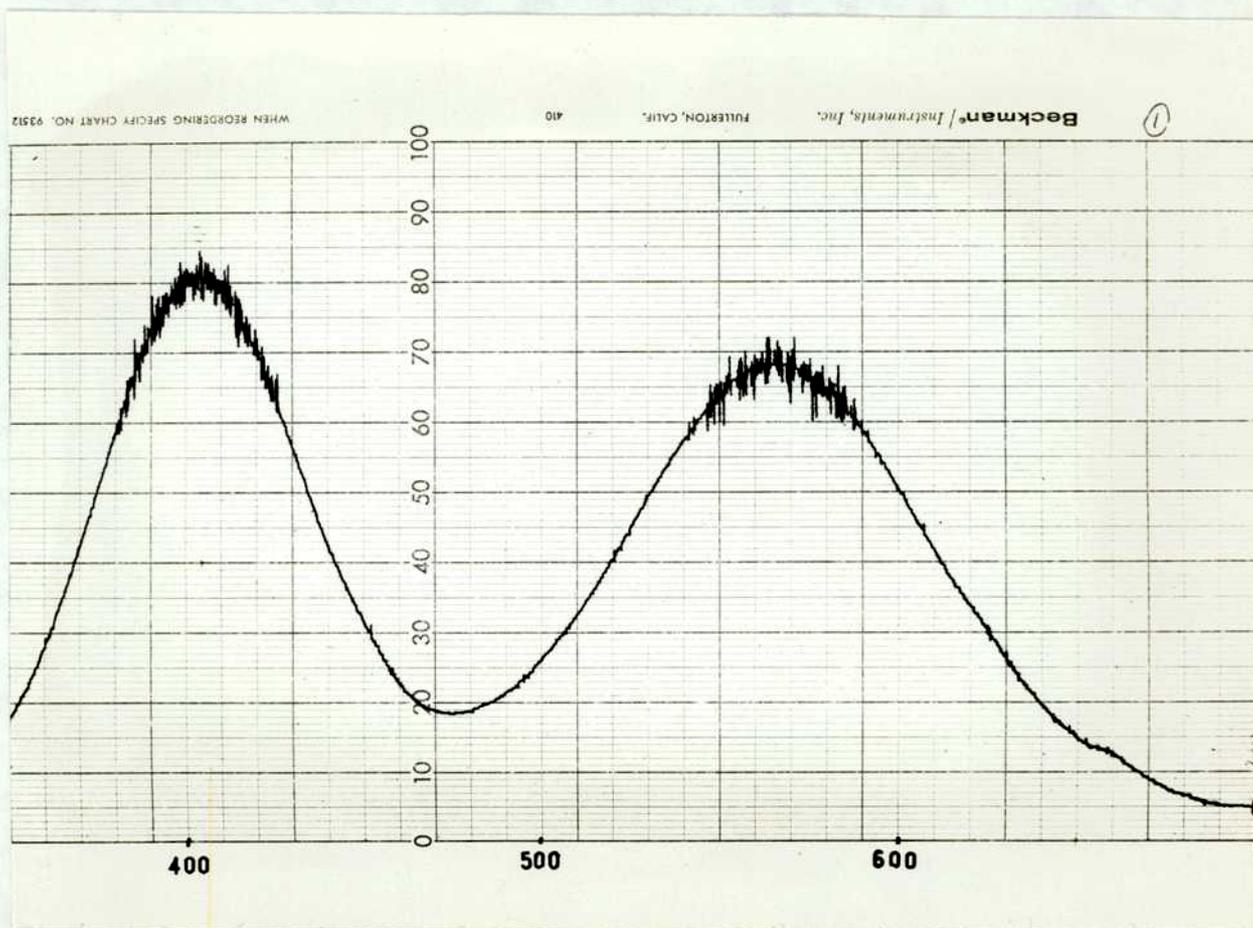


Fig: XI. Espectro de la solución original frente a agua.

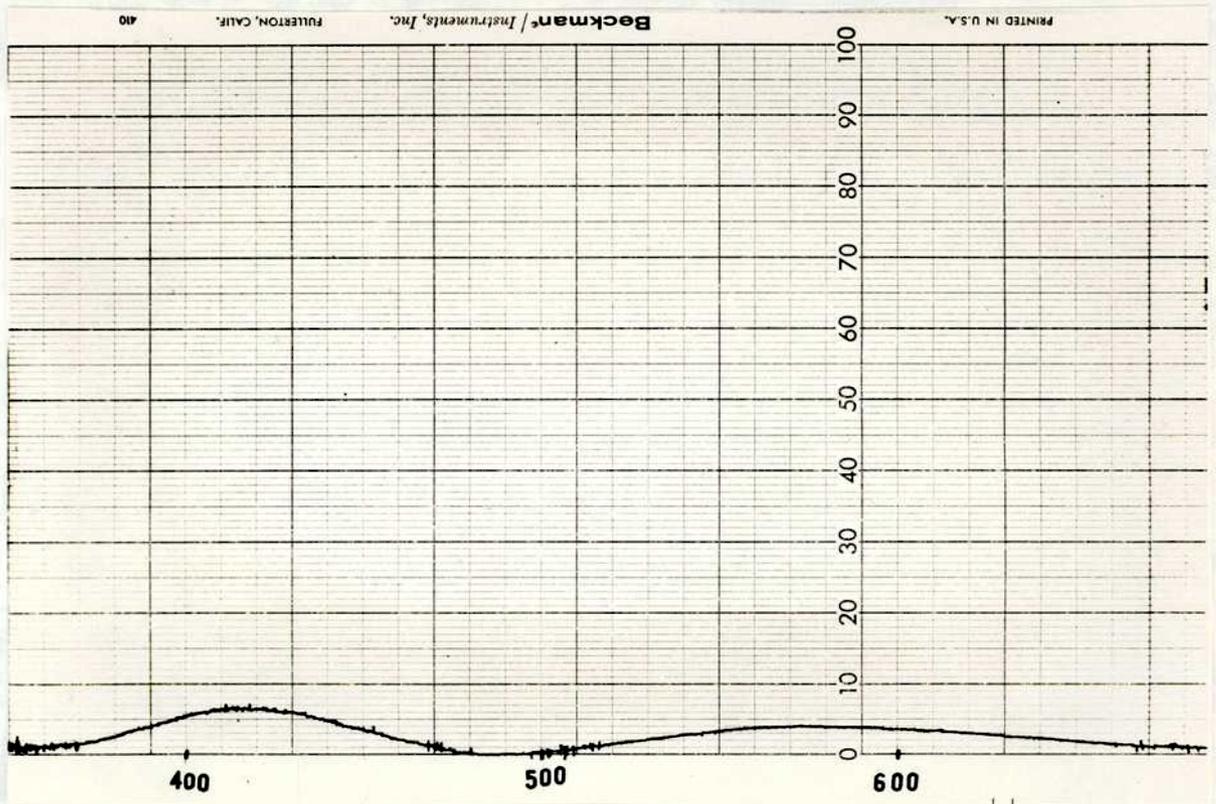


Fig. XII. Espectro de la solución mantenida a reflujó 1 h 45' frente a la solución original.

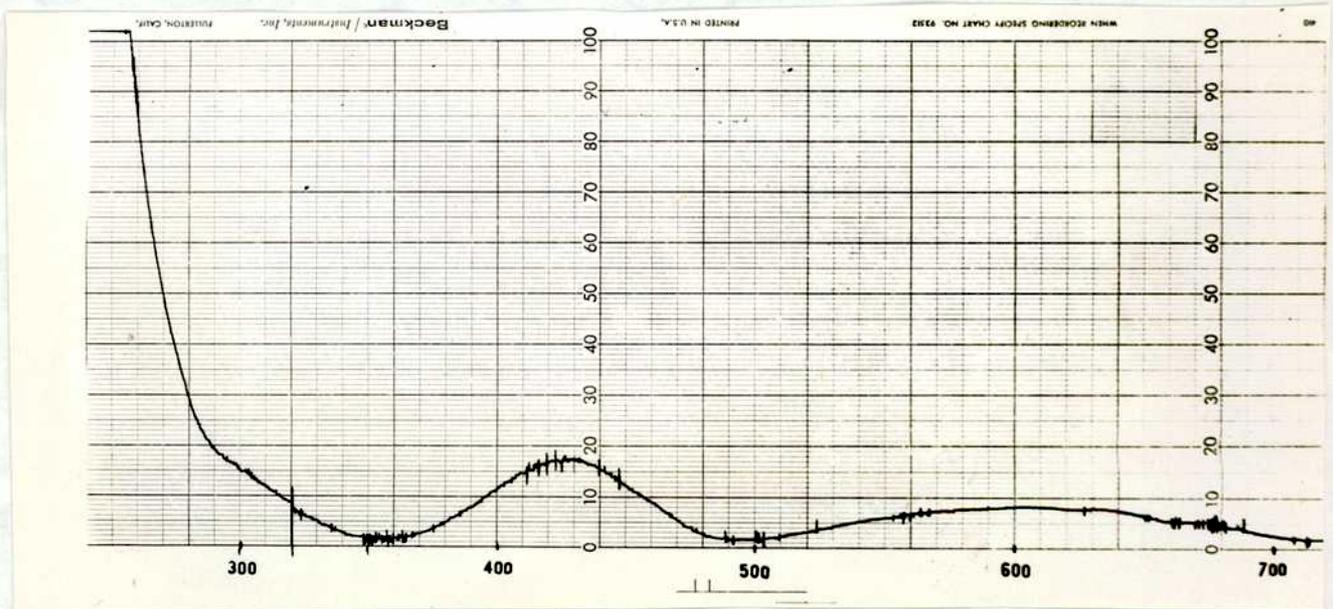


Fig. XIII. Espectro de la solución mantenida a reflujó 21 hs 20' frente a la solución original.

LONGITUD DE OJEDA (m μ)	ABSORBANCIA DE LA SOLUCION DE Cr(NO ₃) ₃ 0,05M	ABSORBANCIA DE LA SOLUCION REFELUADA DE (NO ₃) ₃ Cr 0,05M
380	0,501	0,532
390	0,660	0,720
400	0,765	0,860
410	0,800	0,920
412	0,795	0,920
415	0,780	0,920
418	0,775	0,900
420	0,750	0,900
426	0,690	0,840
430	0,685	0,800
440	0,495	0,650
450	0,370	0,600

TABLA X bis

V.b.II. Técnicas de análisis desarrollada

La literatura no informa sobre la separación de formas poliméricas de Cr(III) utilizando técnicas de cromatografía en capa delgada. Las pruebas realizadas a tal fin no fueron satisfactorias. En cuanto a las técnicas de electrofóresis, Richardson (5^o) describe un método para la separación de cloruros básicos de Cr(III) utilizando cloruro de sodio como electrolito. Dado que el tiempo de separación es de tres horas y que el electrolito podría interactuar con las especies presentes para formar complejos clorurados, se descartó esta técnica.

No encontrándose otra información se comenzó a trabajar utilizando la técnica de electrofóresis; luego de varias pruebas a bajo voltaje usando como electrolito ácido acético-acetato de sodio a pH 4,5 se logró separar las fracciones Cr(III) y CrO_4^{2-} pero sin desplazarse el ion Cr(III) del lugar de siembra. Paralelamente se intentó efectuar la separación utilizando la técnica de electrofóresis a alto voltaje, adaptando convenientemente la concentración del electrolito y las condiciones de trabajo.

Luego de sucesivos ensayos se logró diferenciar en la fracción Cr(III) (de la solución refluja) tres fracciones denominadas A, B y C, una de las cuales coincidía con el desplazamiento del ion $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ (fracción C). Las condiciones de separación utilizadas fueron:

Equipo Shandon N° 2550

Tiempo: 30'

Tensión: 100 V/cm

Temperatura: 10°C

Sonorte: papel Watlman en tiras de 2 cm. de ancho y 70 cm de largo.

Electrolito: Solución ácido acético 0,02 M-acetato de sodio 0,02M (1:1).

Los resultados obtenidos para las formas catiónicas de CrIII fueron:

	Desplazamiento (cm)	Cr III	en fracción
	A	B	C
Solución original	-	-	33
Solución refluja	0-3	9-17	33

En iguales condiciones el ion $\text{CrO}_4^{=}$ se deslaza 18 cm. El revelado de los electroforogramas fue químico (utilizándose solución de difenilcarbazida).

Dado que las fracciones A y B originaban una marcha amplia no pudiéndose determinar exactamente el centro de las mismas, se efectuó en otras separaciones la activación del electroferograma por irradiación en el reactor de bajo flujo del Centro de Reactores Nederland (Holanda) (tiempo 20' flujo $2,5 \times 10^{13} \text{ n seg}^{-1} \text{ cm}^{-2}$). Luego de un período de enfriamiento adecuado, para que decayese la actividad correspondiente a 42-K se procedió a cortar las tiras en trozos de 1 cm, midiéndose con un espectrómetro monocanal la actividad de cada porción correspondiente al 51 Cr. Con los datos así obtenidos pudo trazarse el histograma de la figura XIV. Los desplazamientos definidos en función de la zona de máxima actividad son:

FRACCION	A	B	C
DESPLAZAMIENTO	4,5	18	34

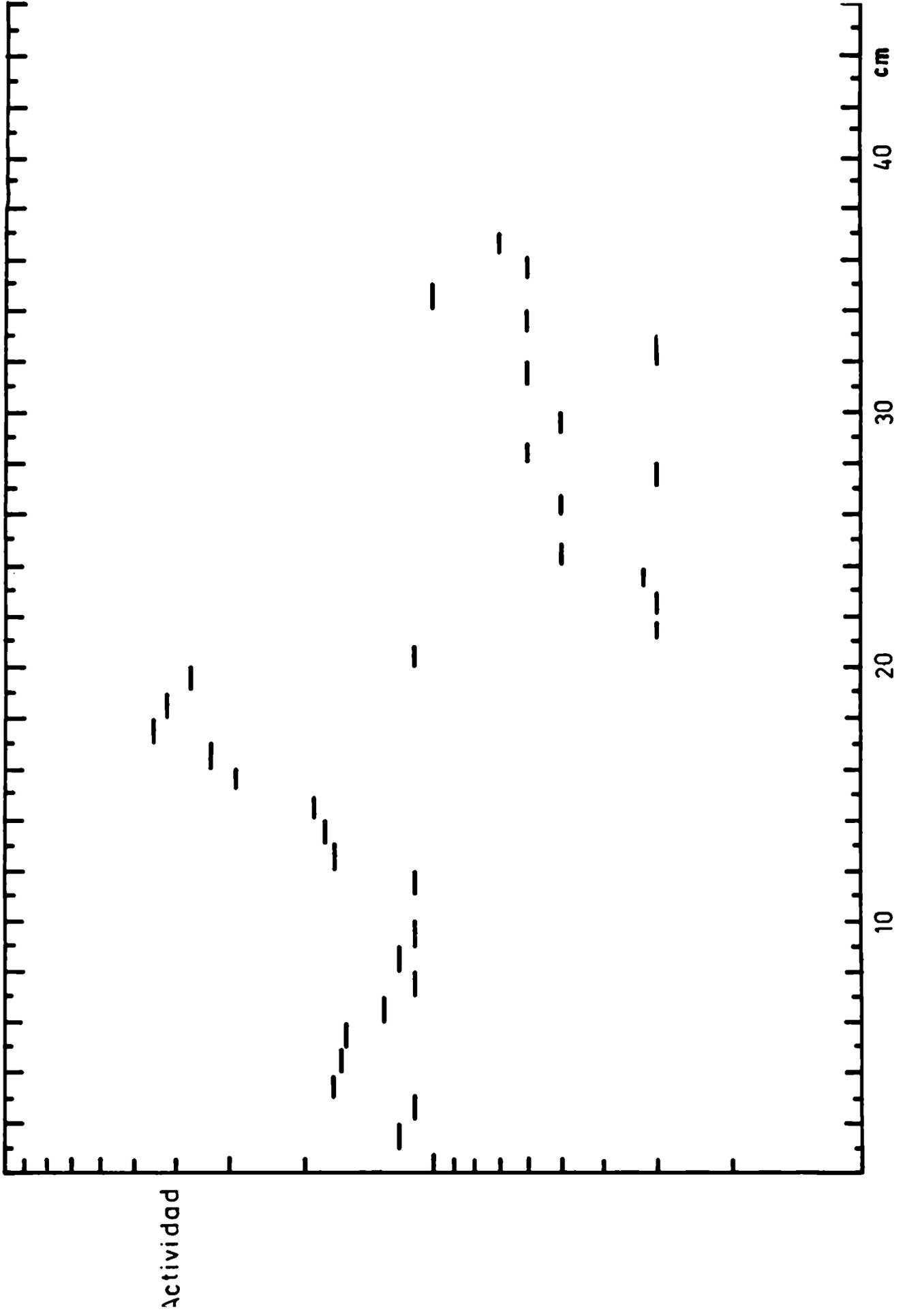


Fig XIV
Distancia a la siembra

La fracción C se identifica como ya dijimos con el ion $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$ mientras que las fracciones A y B corresponderían a formas que se desplazan con mayor dificultad debido a su carga y tamaño y que se identificarían con la forma polimérica de Cr(III) presente en la solución analizada.

A fin de verificar que en las condiciones de la separación ensayada, el electrolito no afecta a las especies presentes originariamente, se efectuó el espectro de la solución refluja- da conteniendo ácido acético 0,02 M-acetato de sodio 0,02 M (1:1) frente a la solución original, pudiéndose apreciar los resulta- dos en la figura XV.

Como ya se dijo, en las mismas condiciones de separación el ion $\text{CrO}_4^{=}$ migra 18 cm hacia el ánodo, lo que permite al mismo tiempo y en una sola separación evaluar cuantitativamente los porcentajes de Cr(VI) y Cr(III) presentes luego de la irradiación, así como verificar la presencia de entidades Cr(III) que no corresponden al ion $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$.

V.c. Con el fin de determinar la presencia de las fracciones A y B en el material irradiado, así como la influencia sobre las mis- mas de las condiciones de irradiación se llevó a cabo una serie de determinaciones preliminares.

Se efectuó la irradiación neutrónica, en presencia de ai- re, de tres muestras de K_2CrO_7 utilizándose para ello material perteneciente a la misma partida que el obtenido para efectuar los estudios de recocido térmico descriptos anteriormente.

Las condiciones de irradiación están resumidas en la ta- bla XI y las muestras utilizadas caracterizadas por la descrip-

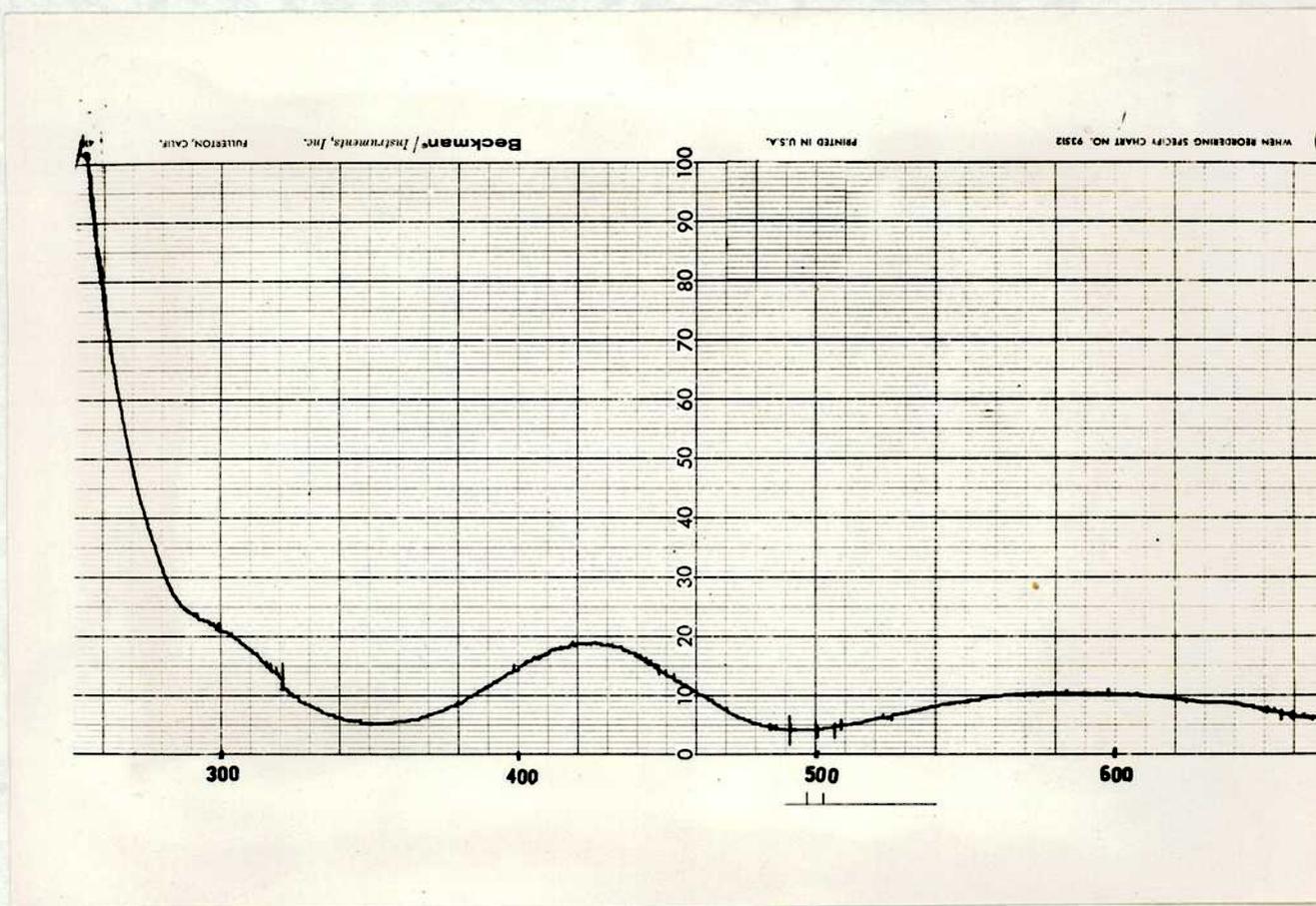


Fig. XV. Espectro de la solución mantenida a reflujo 21 hs 20' frente a la solución original en presencia de ácido acético - acetato de sodio.

ción siguiente:

Muestras I y II: K_2CrO_4 en forma de sólido policristalino.

Muestra II: K_2CrO_4 en forma de macrocristal opaco obtenido por cristalización a partir de una solución saturada mantenida a 4°C durante varios meses. El volumen del mismo fue de aproximadamente $0,8 \text{ cm}^3$, junto con él se irradió K_2CrO_4 en forma de sólido policristalino en carácter de testigo.

A fin de efectuar la irradiación, las muestras fueron encapsuladas en recipientes de aluminio.

V.c. Resultados

Luego de irradiadas, todas las muestras presentaron un cambio no homogéneo de color (del amarillo al verdoso-pardo) y en el caso del macrocristal dichas variaciones de color fueron localizadas en distintos sectores del mismo. Por ello y para su mejor análisis el macrocristal fue cortado en fracciones de 1,5 mm de espesor con una sierra circular de diamante. De uno de dichos cortes fueron extraídas con ayuda de una aguja cuatro muestras que identificaremos con II A, II B, II C y II D. El material policristalino que acompañó en la irradiación al macrocristal se denominará: "testigo II".

El análisis de las distintas muestras fue efectuado de acuerdo con la técnica de electrofóresis de alto voltaje descrita en la sección V.b.II.

Las muestras fueron disueltas en solución de portador Cr III ($Cr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$: 1 mg/ml) a temperatura ambiente, sembrándose en cada caso 5 λ . Paralelamente se efectuó la corrida de la solución de portador CrIII como patrón de comparación.

TABLA XII

MUESTRA	RETENCION %	FRACCION A + B (%)	FRACCION C
Patrón	--	--	100 %
I	96,2	3,8	--
Testigo II	94,3	5,7	0,7
II A	95,5	3,1	1,4
II B	91,9	4,0	1,1
II C	97,7	1,7	0,6
II D	96,8	2,8	0,4
III	91,1	9,9	0

Variación de la proporción de las especies de $^{51}\text{-Cr}$ originadas en las distintas muestras.

TABLA XI

MUESTRAS	REACTOR	TIEMPO DE IRRADIACION (hs.)	DOSIS NEUTRO- NICA (n/cm^2)	DOSIS GAMMA (rad)
I	Centro de Reactores Nederland (Holanda)	56	$1,35 \times 10^{18}$	56.000
II	Centro de Reactores Nederland (Holanda)	48	$5,18 \times 10^{18}$	48.000
III	Centro de estudios Nucleares de Saclay (Francia)	131	$9,77 \times 10^{18}$	---

Condiciones de irradiación de las distintas muestras

El revelado del electroferograma fue químico en el caso de la solución de portador y por detección de la actividad correspondiente a ^{51}Cr , con ayuda de un espectrómetro monocanal conectado a un cambiador automático de muestras, en el caso de las muestras irradiadas.

En la tabla XII se encuentran resumidos los resultados obtenidos correspondiendo cada uno de ellos al promedio de por lo menos dos determinaciones.

Puede apreciarse a través de los ~~muestras~~ que tanto las condiciones de irradiación como el estado cristalino influyen no sólo el valor de la retención sino la distribución del $^{51}\text{Cr III}$ entre las distintas fracciones detectadas. El estado físico del material asimismo influye dichos valores.

La no homogeneidad de la distribución de especies ^{51}Cr en el macrocristal pueden justificarse a el hecho de que una u otras estén favorecidas por imperfecciones y/o fallas del mismo.

V.d. Influencia de la dosis recibida durante la irradiación de la muestra, sobre las fracciones $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ originada.

V.d.I. Irradiaciones efectuadas a temperaturas ambiente y en presencia de aire.

Una segunda serie de irradiaciones fue encarada a fin de sistematizar el estudio de la influencia de la dosis gamma recibida por la muestra durante el período de irradiación, así como la influencia de la estructura cristalina sobre las especies $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ originadas.

Para ello se llevó a cabo la irradiación de muestras de K_2CrO_4 , Na_2CrO_4 y $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en el núcleo del Reactor RA3 sito en el Centro Atómico Ezeiza.

El material utilizado pertenece a la misma partida que el obtenido para llevar a cabo el estudio de recocido por pasos descrito en la sección II. Las muestras encapsuladas en recipientes de aluminio fueron irradiadas en presencia de aire, de acuerdo con las condiciones recopiladas en la tabla XIII.

En cada una de las condiciones descritas en dicha tabla, fueron irradiadas simultáneamente muestras de K_2CrO_4 , Na_2CrO_4 y $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

En cada una de las muestras irradiadas se procedió a determinar la "retención" por precipitación de CrO_4Pb a 0°C de acuerdo con la técnica descrita en la sección IV.I.e. Por otra parte, se analizó la presencia de formas catiónicas de ^{51}Cr por medio de la técnica de electroforesis a alto voltaje. Para ello se utilizó, en este caso un equipo Miniphograph siendo las condiciones utilizadas en cada separación las siguientes:

TABLA XIII

MUESTRAS	TIEMPO DE IRRADIACION (hs.)	DOSIS NEUTRONICA (n.cm ⁻²)	DOSIS GAMMA (Mrad)
I	10	6,49x10 ¹⁷	1200
II	20	1,28x10 ¹⁸	2400
III	30	1,93x10 ¹⁸	3600
IV	40	2,89x10 ¹⁸	4800
V	50	3,24x10 ¹⁸	6000

Condiciones de irradiación de las muestras

MUESTRAS	RETENCION	% A	% B	% C
I	85,5	11,5	1,2	1,5
II	88,0	9,9	0,8	0,7
III	89,5	8,6	1,5	0,2
IV	90,2	8,3	1,3	0
V	90,8	7,7	1,5	0

TABLA XIV

Variaciones de las fracciones 51 - Cr en función de la dosis recibida por la muestra en el caso de K₂ CrO₄.

Soporte: papel Whatman 1 en tiras de 2 cm de ancho y 40 cm de largo.

Electrolito: solución de ácido acético (0,02%), acetato de sodio (0,02%) (1:1).

Tensión: 70 V/cm

Tiempo: 40 minutos

Temperatura: 2°C:

Portador Cr III: solución refluja durante 21 hs. de $(NO_3)_3 Cr \cdot 6H_2O$ (1 mg/ml)

En estas condiciones los desplazamientos de las fracciones Cr^{III} fueron:

	Desplazamiento (cm) Cr III en la fracción		
	A	B	C
Solución original	-	-	28
Solución refluja 21 hs.	0-2	15-24	28

V.d.II. Resultados

En la tabla XIV se presentan los resultados obtenidos, como promedio de por lo menos dos determinaciones, para el K_2CrO_4 irradiado.

En la figura XVI dichos valores se representan en función de la dosis gamma recibida por la muestra durante cada irradiación.

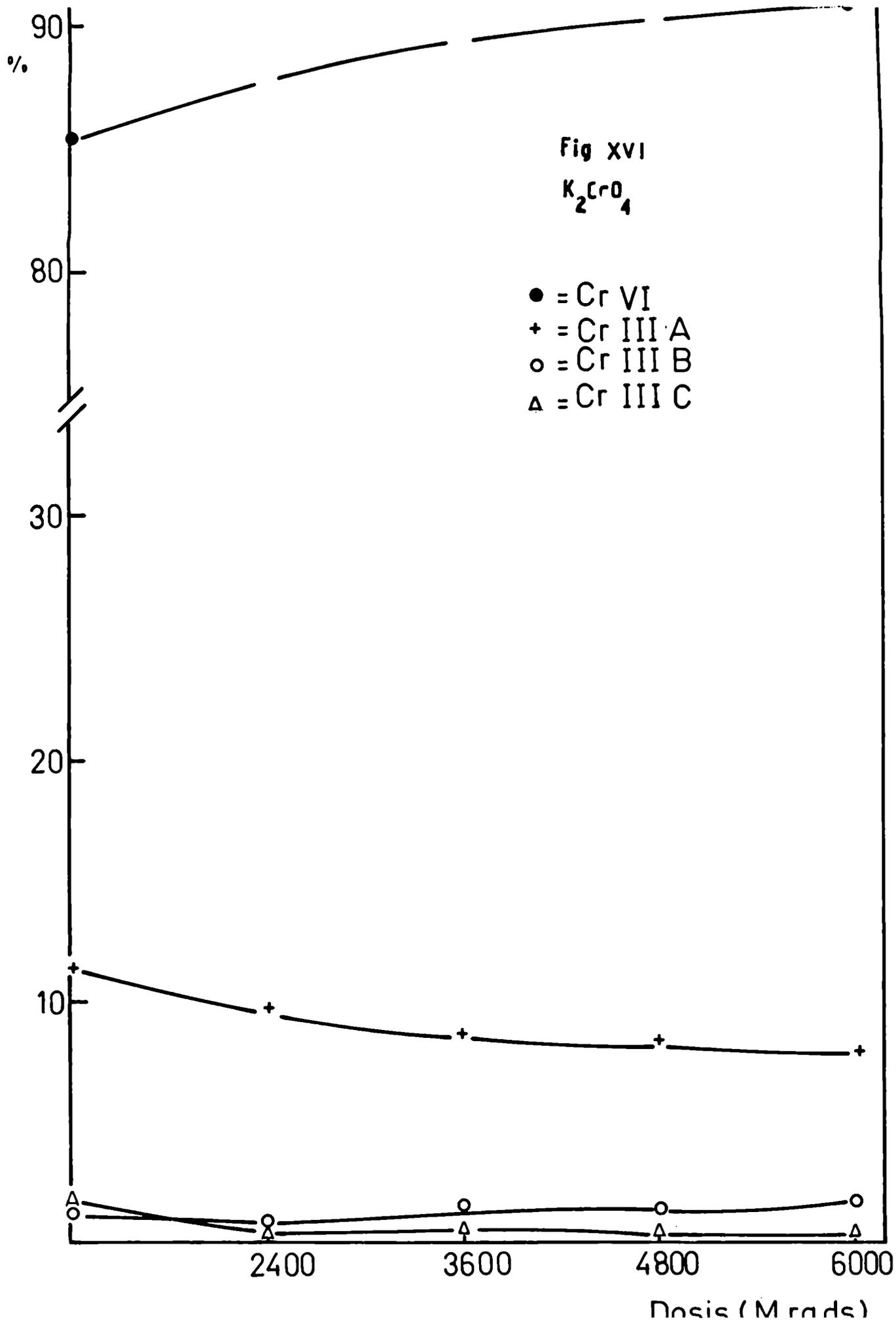
De los mismos puede apreciarse que se verifica un incremento de la fracción Cr VI a dosis creciente, a expensas de las

fracciones Cr III A y Cr III C es decir que se verifican las transformaciones:



La fracción Cr VI llega a un valor aproximadamente constante correspondiendo a una retención de aproximadamente 90%. Asimismo se verifica que para una dosis aproximadamente 1800 Mrad se produce entre las curvas que describen la variación de las fracciones CrIII C y Cr III B un entrecruzamiento.

P. Gutlich y colaboradores (44,45) llevaron a cabo con K_2CrO_4 una experiencia semejante. Las muestras recibieron durante la irradiación dosis gamma comprendidas entre 25 Mrads y 120,000 Mrads, realizándose la separación de la especie 51 Cr III por intercambio iónico en columna. Procesando los datos por ellos presentados en forma tal que cada una de las especies 51 Cr se exprese como por ciento del total, es posible ver que el tipo de distribución así obtenida concuerda satisfactoriamente con el obtenido en el presente trabajo, repitiéndose además; el valor al que tiende la retención (90%). Asimismo la transformación de especies Cr III se verifica y ocurre dentro de los mismos intervalos de dosis gamma.



Analizando con más detalle los resultados presentados por Gutlich (44-45) y los obtenidos en el presente ensayo y en razón de sus experimentos llevados a cabo con droga de dispar origen y con técnicas de análisis no análogas y que sólo tienen en común las dosis recibidas por la muestra y la naturaleza del material irradiado (K_2CrO_4) puede apreciarse que:

- 1) El valor de la "retención" en cada caso es función de la dosis recibida por la muestra, o sea que es lógico pensar que será función de los defectos originados por la irradiación y del autorrecocido que se pueda verificar durante la misma.
- 2) El hecho de que la "retención" tiende a un valor aproximadamente constante indicaría que los procesos que involucran una nueva interacción con las especies $51 Cr$ (III) estarían gobernadas por energías de activación mayores.
- 3) La distribución entre las distintas formas químicas de $51 Cr$ a dosis gamma equivalentes son similares en ambos casos. Ello llevaría a pensar que dicha distribución debe estar definida por la estructura cristalina del material irradiado (que es lo común a ambos experimentos) y por ende a los efectos generales en la irradiación.

Para el $Na_2CrO_4 \cdot 4H_2O$ en las condiciones de irradiación efectuadas se verificó la deshidratación parcial de la muestra, no pudiéndose obtener por lo tanto datos valederos.

Para el Na_2CrO_4 la retención para 2400 Mrads alcanzó un valor de 97,9 % pasando a los 6800 Mrads a 99,4 %. Dentro del mismo intervalo la forma Cr III C pasó de 0,2 % a 0 % y la forma Cr III (A+B) de 1,9 % a 0,6 %.

Es decir que el Na_2CrO_4 a igualdad de condiciones de irradiación que el K_2CrO_4 alcanza un valor de retención próximo al 100% para una dosis de 6800 rads.

Este hecho se podría justificar si el número de procesos gobernados por energías de activación bajas es mayor en el caso del Na_2CrO_4 que en el K_2CrO_4 , o si el autorrecocido gamma verificado durante la irradiación es mayor en el Na_2CrO_4 , debido a una mayor absorción de energía. La última posibilidad quedaría descartada por el hecho de que los coeficientes de absorción para ambos compuestos son prácticamente iguales (tabla II).

La primera hipótesis estaría avalada si la estructura r6mbica hipiramidal del Na_2CrO_4 favoreciese ese hecho.

Por otra parte el mecanismo de incremento de la fracción C (VI) sería equivalente en el Na_2CrO_4 que en el K_2CrO_4 , a expensas en una primera etapa de la fracción C y luego entrarían las transformaciones de las fracción polimérica.

Por último podría afirmarse que las fracciones de 51 Cr deben encontrarse presentes en el cristal luego de la irradiación y no originadas por interacción con el solvente, pues si fuese así la proporción de cada una de ellas que se originaría podría ser aleatoria y no definida. Asimismo no variaría directamente con la dosis y en caso de ser producto de hidrólisis de otras fracciones presentes en el cristal sería poco probable que se obtuviesen distribuciones análogas en dos experimentos llevados a cabo en condiciones de análisis tan dispares.

V.e.1. Irradiaciones efectuadas a -79°C y en ausencia de aire

A fin de poder visualizar los efectos de dosis crecientes sobre muestras de K_2CrO_4 , Na_2CrO_4 y $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se efectuó en el Reactor RA3 (Centro Atómico Ezeiza) una nueva serie de irradiaciones a -79°C y en ausencia de aire. Para ello el material, perteneciente a la misma partida que el utilizado anteriormente, fue encapsulado en recipientes de polietileno, evacuados y sellados convenientemente. Las muestras así preparadas fueron en todos los casos mantenidas en nieve carbónica previamente y durante la irradiación. Luego de las irradiaciones, las muestras fueron mantenidas a -14°C durante una semana y luego de ello se procedió al análisis de las especies 51Cr , de acuerdo con el procedimiento descrito en la sección V.d.I. Sólo cabe agregar que la disolución de las muestras se verificó a -4°C al igual que la precipitación del PbCrO_4 .

Las condiciones de irradiación están recopiladas en la tabla XV. De acuerdo con las mismas fueron irradiadas muestras de Na_2CrO_4 , K_2CrO_4 y $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

V.e.2. Resultado

En las tablas XVI, XVII, XVIII se encuentran recopilados los datos obtenidos, correspondiendo cada uno de ellos al promedio de por lo menos dos determinaciones.

En las figuras XVII, XVIII y XIX se ha representado la variación de cada una de las especies 51Cr detectadas en función de la dosis recibida por cada una de las muestras.

Del análisis de los resultados puede establecerse la existencia de dos dosis que caracterizan cambios notables: los entornos

de 2 y 5 Mrads.

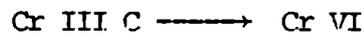
Así en todos los compuestos ensayados la fracción Cr VI se enriquece a partir de 5 Mrads, a expensas de la fracción Cr III A.



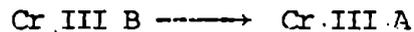
Por otra parte en el $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ la fracción Cr III C y Cr III A crecen a expensas del Cr III B, por debajo de 2 Mrads, verificándose una conversión de especies Cr III entre las fracciones Cr III A y Cr III B.

A partir de 2 Mrads la fracción Cr III C en el K_2CrO_4 se enriquece a expensas de la fracción Cr III A, no verificándose entrecruzamiento alguno.

En el Na_2CrO_4 la fracción Cr III C verificará por debajo de 5 Mrads la reacción



y por debajo de 2 Mrads.



Se verifica además una interconversión entre las fracciones Cr III C y Cr III A.

TABLA XV

MUESTRA	TIEMPOS DE IRRADIACION (minutos)	DOSIS NEUTRONICA (n/cm ⁻²)	DOSIS GAMMA (Mrad)
I	1	1,32 x 10 ¹⁴	1,6
II	2	2,6 x 10 ¹⁴	3,3
III	3	3,9 x 10 ¹⁴	4,8
IV	4	5,2 x 10 ¹⁴	6,4

Condiciones de irradiación de las distintas muestras

TABLA XVI

MUESTRAS	RETENCIÓN %	A %	B %	C %
I	71,4 ± 0,6	22,5 ± 0,5	6,2 ± 0,1	1,2 ± 0,1
II	68,7 ± 0,2	23,1 ± 0,4	6,7 ± 0,3	1,5 ± 0,1
III	69,3 ± 0,5	19,5 ± 0,4	6,9 ± 0,5	3,7 ± 0,6
IV	72,2 ± 0,5	15,8 ± 0,4	6,7 ± 0,3	5,2 ± 0,5

Variación de las especies 51-Cr en el K₂CrO₄ irradiado a -79°C

TABLA XVII

MUESTRA	RETENCION %	A %	B %	C %
I	88 ± 0,7	3,7 ± 0,6	6,3 ± 0,4	1,1 ± 0,5
II	86,3 ± 1	7,7 ± 0,6	3,9 ± 0,3	2,6 ± 0,4
III	87,6 ± 1	8,8 ± 1	2,6 ± 0,4	1,4 ± 0,5
VI	39,7 ± 0,5	6,0 ± 0,2	2,9 ± 0,2	1,4 ± 0,1

Variación de las especies 51 Cr en el $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: irradiado a -79°C .

TABLA XVIII

MUESTRA	RETENCION %	A %	B %	C %
I	63,7 ± 1	10,7 ± 0,5	7,1 ± 0,1	18,6 ± 0,6
II	66 ± 0,9	15,5 ± 0,4	4,0 ± 0,1	14,5 ± 0,4
III	75,5 ± 0,1	12,8 ± 0,1	3,8 ± 0,1	7,9 ± 0,1
IV	80,1 ± 1,3	8,4 ± 0,5	4,1 ± 0,3	7,5 ± 0,4

Variación de las especies 51-Cr en el Na_2CrO_4 irradiado a -79°C

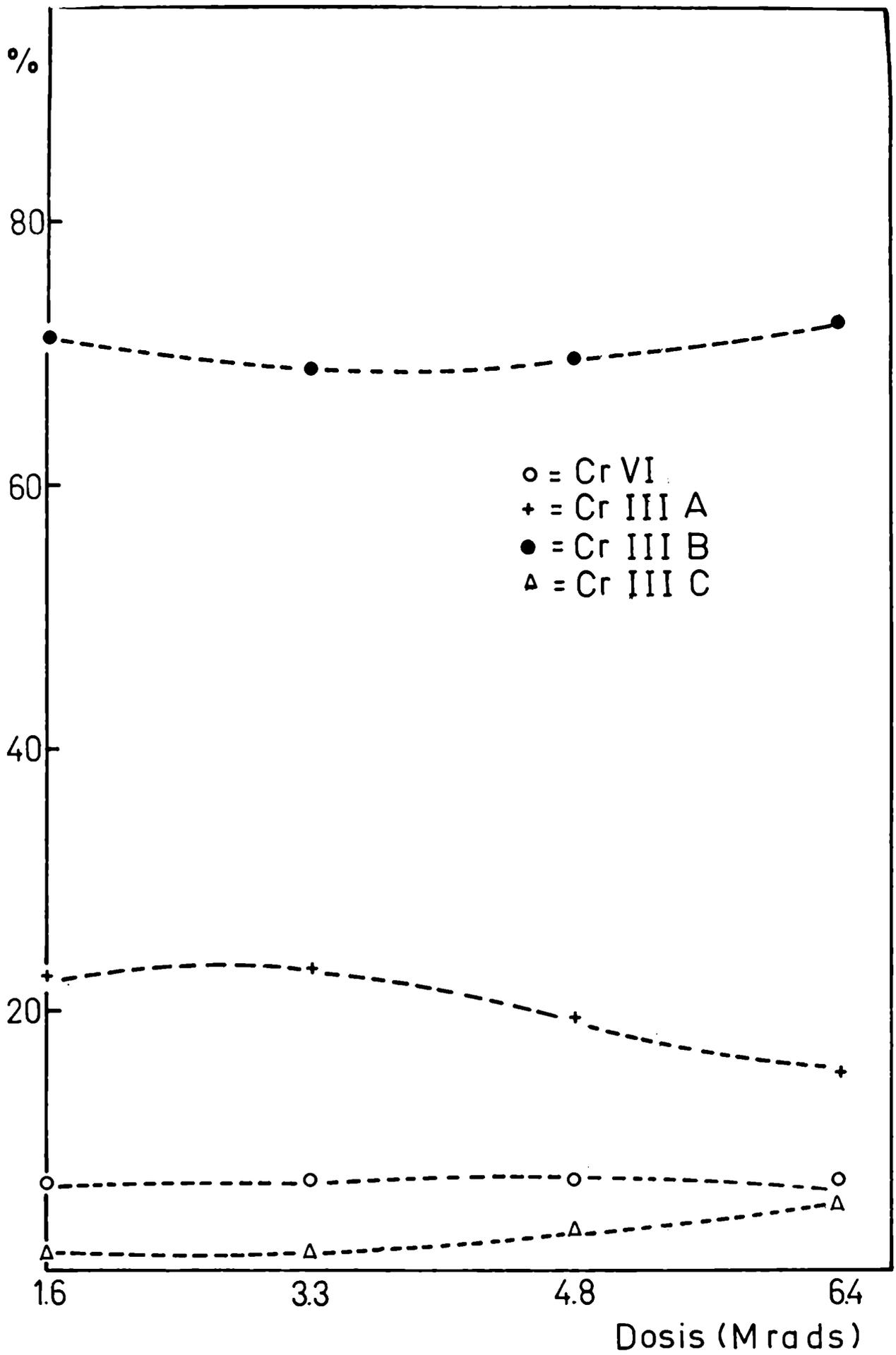
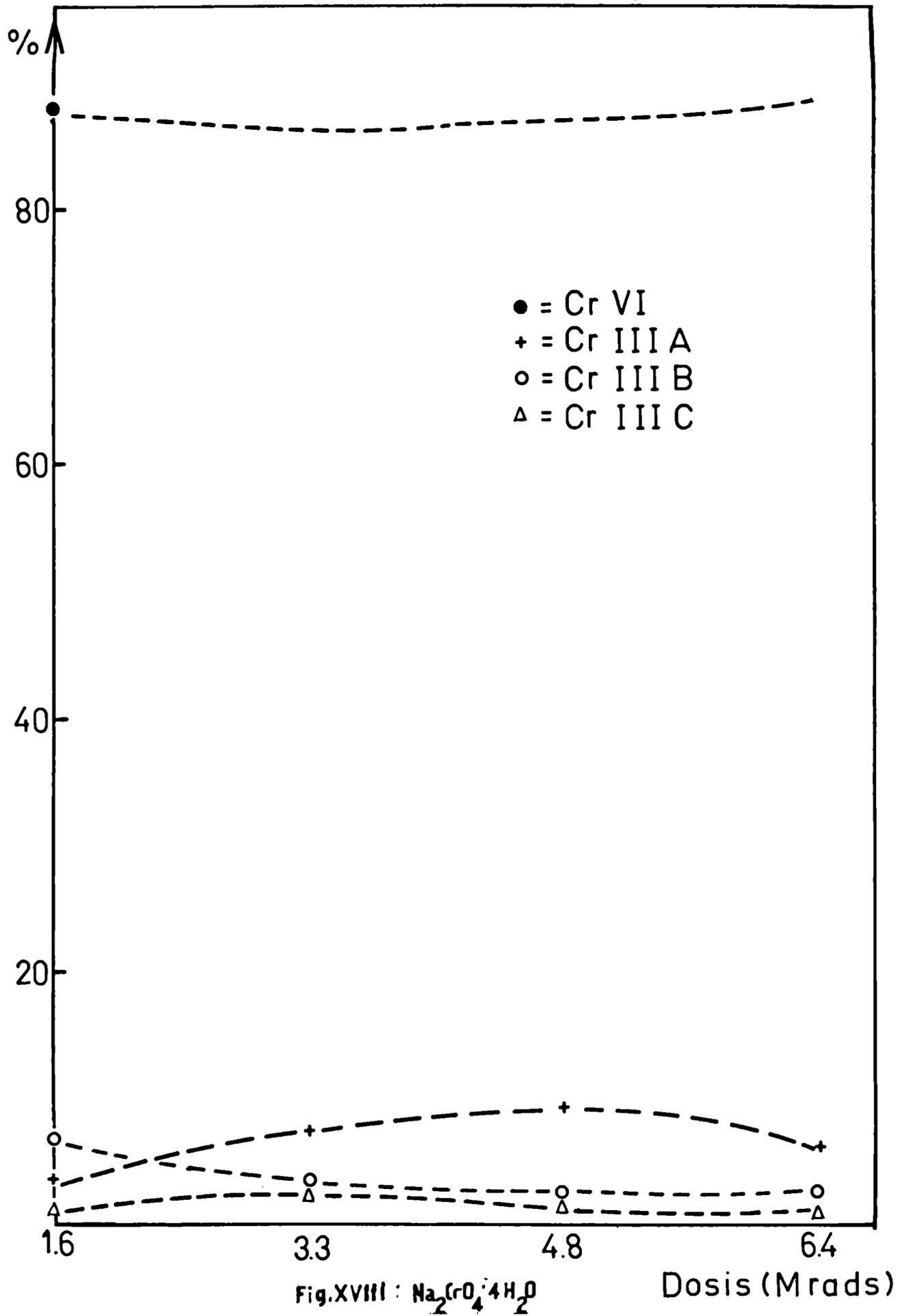


Fig XVII K_2CrO_4



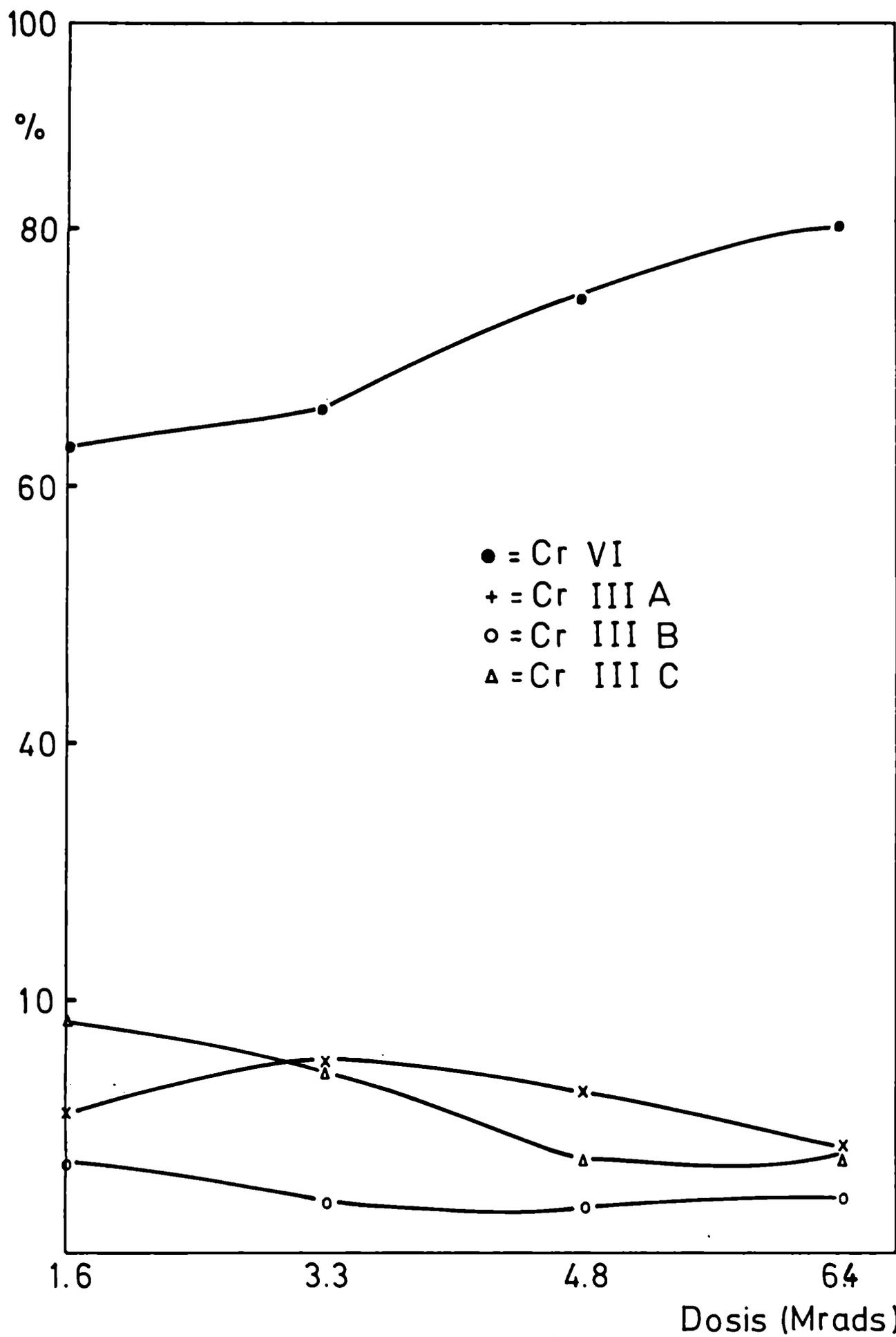


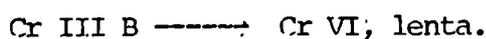
Fig XIX : Na_2CrO_4

V.f. Irradiaciones efectuadas a -198°C y en "columna térmica"

Paralelamente a las irradiaciones descriptas anteriormente y utilizando material de la misma partida original se efectuaron tres irradiaciones: dos en el sistema criostático que se encuentra montado en el Reactor RA 1 (Centro Atómico Constituyentes) que asegura una temperatura de irradiación de -198°C , y una en la columna térmica del Reactor RA3 (Centro Atómico Ezeiza) a temperatura ambiente.

En el primer caso las muestras fueron mantenidas luego de finalizada la irradiación durante una semana a -79°C . En el segundo caso a -14°C durante igual período. Las muestras irradiadas fueron analizadas de acuerdo con el método descrito en la sección V.d.1. Las condiciones de irradiación están resumidas en la tabla XIX y los resultados obtenidos como promedio de las determinaciones en la tabla XX.

Complementan estos resultados a los recopilados en la sección V.e. Puede verse que en el $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ irradiando a -198°C la fracción CrIII más abundante es la que corresponde al monómero (CrIII C) y que por un incremento de la dosis recibida por la muestra o de la temperatura de irradiación (y almacenaje) se verificaría el pasaje de Cr III C a Cr (VI). Probablemente ésta sea una reacción rápida, verificándose por otra parte la reacción



En el caso del K_2CrO_4 irradiado según V.e.1. no puede visualizarse la reacción



TABLA XIX

MUESTRA	REACTOR	POSICION	TEMPERATURA °C	TIEMPO DE I - RADIACION (hs.)	DOSIS GAMMA Mrad	DOSIS NEUTRO- NICA (n cm ⁻²)
K ₂ CrO ₄ (c)	R A 1	Criostato	-198	2		8,65x10 ¹⁵
K ₂ CrO ₄ (c.t)	R A 3	C.Térmico	40	160	240	3,8x10 ¹⁷
Na ₂ CrO ₄ .4H ₂ O (c)	R A 3	Criostato	-198	2		8,65x10 ¹⁵

Condiciones de irradiación de las distintas muestras.

(c) : Criostato

(C, t): Columna térmica

TABLA XX

MUESTRA	DEFINICION	A %	B %	C %
K ₂ CrO ₄ (c)	63,2 ± 0,2	18,8 ± 0,3	5,4 ± 0,3	12,5 ± 0,2
K ₂ CrO ₄ (c.t.)	78,2 ± 0,3	13,3 ± 0,3	1,4 ± 0,1	6,4 ± 0,2
Na ₂ CrO ₄ .4H ₂ O (c)	64,2 ± 1,0	9,4 ± 0,1	8,6 ± 0,3	17,2 ± 0,4

Variación de las fracciones 51 Cr

(c) : Criostato

(C, t): Columna térmica

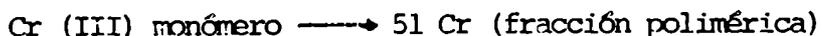
Pero en el caso de la muestra irradiada a -198°C , (Conservada -79°C disuelta a 4°C) se puede apreciar que el porcentaje de Cr III C presente es elevado (12,5%) frente al obtenido en las muestras irradiadas a -79°C . Ello indicaría que para un incremento de la temperatura de irradiación o de la dosis recibida por la muestra se verifica rápidamente la reacción:



Este comportamiento observado en el K_2CrO_4 confirma la hipótesis de Andersen y Baptista de que durante el período inicial de irradiación en el reactor se verificaría la reacción:



Reacción que no podría apreciarse en materiales policristalinos ni en períodos muy cortos de irradiación a temperatura ambiente. Los mismos autores proponen que luego de un cierto período, que dependerá del cristal se originará una segunda reacción inducida por la radiación:



V.g. Conclusiones:

Es posible comprobar a través de las experiencias realizadas que la retención inicial es función de la dosis de radiación recibida por la muestra, de la temperatura de irradiación y del compuesto mismo. Esa 'retención' tiende a alcanzar en alguno de los casos valores aproximadamente constantes. Todo ello es satisfactoriamente explicado, por el modelo propuesto en la sección (IV.3) que tiene en cuenta una distribución discontinua de especies reaccionantes con la energía de activación.

Es asimismo posible corroborar a través de las irradiaciones efectuadas a temperatura ambiente, que la población de especies reactivas con energías de activación bajas es mayor en el caso del Na_2CrO_4 que en el del K_2CrO_4 .

Las irradiaciones efectuadas a bajas temperaturas confirman el hecho de que si se quiere realizar un estudio del comportamiento del átomo de retroceso, se deberá efectuar la irradiación de la muestra a temperatura tan baja como sea posible pues de lo contrario se perderá información sobre procesos gobernados por energías de activación bajas.

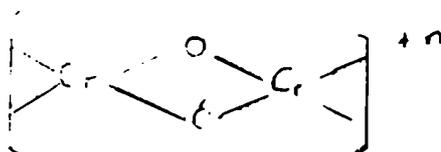
Con respecto a la distribución de especies del Cr (III) originadas puede afirmarse que la misma es también función de las condiciones de irradiación de la muestra: es decir, dosis recibida y temperatura de irradiación así como de la estructura del compuesto original.

La presencia de especies polinucleadas de Cr (III) puede ser justificada como consecuencia de las interacciones que el átomo de retroceso podrá realizar al final de su camino, con las espe-

cies presentes originariamente en el cristal u originadas durante la irradiación (hipótesis de Libby (12)). El proceso de polimerización está favorecido a mayores dosis absorbidas por el cristal, es decir a mayor energía absorbida. Cabe recordar que la polimerización del ion Cr(III) en solución es asimismo endoérgica.

La presencia del átomo de retroceso en especies poliméricas ha sido por otra parte detectada en otros sistemas tales como complejos de iridio (11).

Postular una estructura para las especies polinucleadas de cromo es arriesgado, pero en virtud del comportamiento electroforético de las especies presentes en los compuestos irradiados, frente al presentado por las especies originadas por calentamiento de soluciones conteniendo Cr(III) (ver sección V.b.1) y dado que el oxígeno puede actuar satisfactoriamente como ligante, postularnos que las especies poliméricas estarían constituidas por unidades del tipo



Así la interconversión observada entre las distintas especies se produciría como consecuencia de rupturas de las uniones Cr-O , por efecto radiolítico.

El tipo de especie originado será por lo tanto función de la estructura del compuesto y de la dosis recibida por la muestra.

VI Conclusiones finales:

Todos los ensayos realizados se llevaron a cabo sobre muestras provenientes de una misma partida, lo que permite eliminar la influencia de un factor incontrolable como es el tratamiento previo a que fue sometido el material.

Como consecuencia de las irradiaciones efectuadas a bajas temperaturas pudo observarse el recocido que se verifica en cada una de las muestras mantenidas a -198°C , comprobándose de esta forma que en muestras irradiadas en igualdad de condiciones la magnitud de dicho recocido es función del compuesto (o sea del habitáculo del átomo de retroceso).

La confirmación experimental efectuada sobre la existencia de transformaciones a bajas temperaturas da cuenta de la necesidad, en todo estudio del efecto Szilard Chalmers, de efectuar la irradiación de la muestra a temperatura tan baja como sea posible.

El estudio comparativo de recocido por pasos realizado permitió la determinación de las energías medias de activación que acompañan los sucesivos procesos de interacción y que pueden de esta forma, ser puestos en evidencia.

Como ya se dijo al discutir los distintos modelos comúnmente utilizados para caracterizar el proceso de recocido, en el caso del desarrollo efectuado por Van y Primak (30,31) se supone una distribución continua de energías de activación y que, si bien es un modelo más realista que el propuesto por Fletcher y Brown (27), lleva en su aplicación experimental a obtener un valor promedio de la energía de activación. Asimismo no permite diferenciar entre distintos procesos y por otra parte, informa de los valores aproximados de energía que acotan al proceso en conjunto.

También mencionamos los posibles mecanismos de interacción de defectos, puntualizando que cada uno de ellos estará caracterizado por una energía dada.

En virtud del tipo de procesos que pueden verificarse en el sólido, es poco factible que, a cada una de las energías que comprenda el espectro correspondiente, le corresponda una reacción o proceso dado. Es así que resultaría poco probable encontrar una distribución continua de especies reaccionantes en función de la energía.

El estudio efectuado permitió comprobar esta premisa. Así en la figuras VI, VII y VIII puede apreciarse que el proceso de recocido en los distintos cromatos analizados se verifica por etapas y por otra parte se determinó una energía de activación característica para cada una de ellas. Se propuso así, un modelo en el cual el espectro de energías de activación que gobierne el proceso de recocido dado, tendrá una distribución de especies reaccionantes característica de la estructura cristalina del compuesto de que se trate y cuya distribución estaría esquematizada en la figura IX. Cada compuesto estará diferenciado por el número de defectos de cada clase involucrados.

Así es posible explicar satisfactoriamente las zonas de no variación de la retención a expensas de la energía entregada a la muestra o la pseudo meseta característica de cada temperatura.

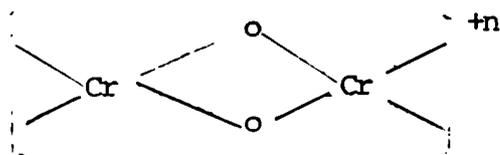
Por otra parte permite explicar las curvas de recocido isocronico y las curvas de termoluminiscencia del K_2CrO_4 irradiado, presentadas por Andersen y Olesen (34).

Asimismo cabe agregar que el estudio de recocido por pasos resulta útil en el estudio de las reacciones Szilard-Chalmers en sólidos inorgánicos fundamentalmente si se desea comprobar la influencia

sobre el comportamiento del átomo de retroceso de factores tales como: método de preparación de la muestra, estructura cristalina del compuesto, pre-irradiación, etc.

Con referencia al estudio realizado sobre la distribución de especies de ^{51}Cr y la influencia sobre las mismas de factores tales como estructura cristalina y dosis recibida por la muestra, durante la irradiación en el reactor cabe concluir que:

- 1.- El método electroforético de análisis desarrollado demostró ser útil en el rápido análisis de las muestras a temperaturas inferiores a la ambiente, permitiendo comprobar un comportamiento análogo entre las especies originadas como consecuencia de la reacción nuclear y las presentes en soluciones de CrIII mantenidas a reflujo. Ello permitió, dada la capacidad del oxígeno para actuar como ligante, proponer la existencia en las especies polinucleadas de ^{51}Cr de entidades.



- 2.- Se comprueba que la distribución de especies ^{51}Cr es característica de cada uno de los compuestos ensayados, es decir que será función de la estructura cristalina.
- 3.- La polimerización está favorecida por la energía entregada al cristal en forma de radiación electromagnética. La interconversión de especies se justifica en base a rupturas de uniones Cr-O por efecto radiolítico y reagrupamiento de las entidades así generadas.
- 4.- De los análisis efectuados se confirma que para el estudio del comportamiento del átomo de retroceso es necesario efectuar las irradiaciones.

ciones a temperaturas tan bajas como sea posible pues de lo contrario no se obtendrá información alguna sobre los procesos gobernados por energías de activación inferiores.

APENDICE

Determinación del significado de la energía de activación E obtenida por aplicación de la relación postulada por Overhauser.

La expresión diferencial que caracteriza un proceso de recocido será:

$$-\frac{dN}{dt} = K N^n \quad (1)$$

n: orden de reacción

N: especies susceptibles de reacciones

t: tiempo

K: cte. de velocidad = $A.e^{-E/kT}$ (2)

A: cte. teniendo las dimensiones de frecuencia

k: cte. de Boltzman

T: temperatura.

Si se reemplaza N por una propiedad medible y que sea proporcional a ese número de especies reaccionantes y K por su valor explícito (2) tendremos:

$$-\frac{dp}{dt} = A.f.e^{-E/kT} (P/f)^n$$

La integral de esta expresión para el caso de recocido isotérmico lleva a la expresión:

$$P = P_0 \left[1 - (1-n) A.t. (t/p_0)^{1-n} e^{-E/kT} \right]^{1/1-n} = \\ = p_0 \left[1 - (1-n)_B t e^{-E/kT} \right]^{1/1-n}$$

p₀: valor de p a t = 0

$B \neq A (f/p_0)^{1-n}$ tiene dimensiones de frecuencia para cualquier orden de reacción.

Si el proceso está caracterizado por una variación continua de la energía de activación, p y p_0 será funciones de esa variación, obteniéndose el valor de la propiedad P por integración según:

$$P = \int_0^{\infty} p_0 \left[1 - (1-n) B t e^{-E/kT} \right]^{1/1-n} dE \quad (3)$$

La velocidad de recocido será:

$$\frac{-dP}{dt} = - \frac{d}{dt} \int_0^{\infty} P dE = \int_0^{\infty} \left[- \frac{dP}{dt} \right] dE \quad (4)$$

Para un recocido por pasos, si se consideran dos estados sucesivos, (caracterizados por las temperaturas T_1 y T_2), en el punto en que se incrementa la temperatura, la velocidad de cambio de la propiedad P será:

$$\frac{-dP}{dt} = \int_0^{\infty} P_0 \left[1 - (1-n) B t e^{-E/kT_1} \right]^{1/1-n} \cdot \left[1 - (1-n) B t e^{-E/kT_2} \right]^{n/1-n} \cdot B e^{-E/kT_2} dE \quad (5)$$

Al comienzo del recocido a la temperatura superior $t = 0$ y por lo tanto

$$\frac{-dP}{dt} = \int_0^{\infty} P_0 \left[1 - (1-n) B t e^{-E/kT_1} \right]^{1/1-n} B e^{-E/kT_2} dE \quad (6)$$

y en el caso de ser un proceso de primer orden:

$$- \frac{dP}{dt} = \int_0^{\infty} P_0 \exp(-At e^{-E/kT_1}) \wedge e^{-E/kT_2} dE \quad (7)$$

Las integrales (6) y (7) son distintas formas de la integral de Euler. Considerando p_0 constante (o sea constante el espectro

inicial de energías de activación), en (7) considerando:

$$z = At_1 e^{-E/kT_1} \quad \text{y} \quad \omega = kT_1/kT_2$$

tendremos:

$$- \left(\frac{dP}{dt} \right) = P_0 \frac{kT_1}{t_1} (At_1)^{1-\epsilon} \int_0^{At_1} e^{-z} z^{(\epsilon-1)} dz \quad (6-1)$$

Dado que At_1 es un número suficientemente grande el límite superior puede ser tomado como infinito, siendo en ese caso la integral igual a la función gamma.

$$- \left(\frac{dP}{dt} \right) = P_0 \frac{kT_1}{t_1} (At_1)^{1-\epsilon} \Gamma(\epsilon) \quad (9)$$

La velocidad de recocido al final del primer estado (temperatura T_1) se obtiene haciendo $\epsilon = 1$.

Considerando la velocidad de variación a las dos temperaturas y efectuando el cociente tendremos:

$$R = (At_1)^{1-\epsilon} \Gamma(\epsilon) \quad (10)$$

siendo el cociente entre la velocidad de recocido al comienzo del paso de mayor temperatura (T_2) y la velocidad de recocido al final del primer estado (T_1).

Pasando a logaritmos naturales (10) puede expresarse como:

$$(1-\epsilon) \ln(At_1) = \ln \left[R / \Gamma(\epsilon) \right] \quad (11)$$

Considerando que las especies que son recocidas simultáneamente pueden caracterizarse por una energía de activación media o característica, correspondiente a la etapa final del recocido a la tem

peratura inferior, puede escribirse a partir de (11) que:

$$\frac{T_2 - T_1}{T_2} \ln (At_1) = \ln \left[\frac{R}{\Gamma(\epsilon)} \right]$$

dividiendo por (kT_1) resulta:

$$\frac{T_2 - T_1}{kT_2 T_1} \ln (At_1) = \frac{1}{kT_1} \ln \left[\frac{R}{\Gamma(\epsilon)} \right] \quad (13)$$

y llamando $E_0 = kT_1 (\ln At_1)$; energía de activación característica:

$$E_0 = \frac{kT_2 T_1}{T_2 - T_1} \ln \left[\frac{R}{\Gamma(\epsilon)} \right] \quad (14)$$

Normalmente $0,9 < \epsilon < 1$ y por lo tanto $\Gamma(\epsilon) \simeq 1$ siendo en consecuencia la expresión (14) equivalente a la derivada por Overhauser. En el caso de que el orden de reacción sea inferior a la unidad puede derivarse la siguiente expresión para R:

$$R = (1 + \lambda_2) (Bt_1)^{1-n} \Gamma(\epsilon)$$

siendo:

$$1 + \lambda_2 = (1-n)^{1-n} \frac{\Gamma\left[\frac{(1+2-n)}{(1-n)}\right]}{\Gamma\left[\frac{\epsilon + (2-n)}{(1-n)}\right]}$$

Los valores respectivos de λ_2 para $n = \frac{1}{2}, \frac{2}{3}, \frac{3}{4}$ son 0,056, 0,040 y 0,032

BIBLIOGRAFIA

- 1) Szilard, L., Chalmers, F; Nature (London), 134, 462 (1934).
- 2) Stone, F.S. Chemistry of the solid state, Butterwoths Scientific Public. (1955).
- 3) Vlatkovic, M; Aten Jr., A.H.W. Journ. Inorg. Nucl. Chem. 24,139 (1962).
- 4) Aras, M.K.; Kahn, B; Coryell, C.D.; Jour Inorg. Nucl. Chem. 27,527 (1965).
- 5) Mc.Calum, C.D.; Holmes, O.J. Canad. Journ. Chem. 29,691 (1951).
- 6) Harbotle, C; Sutin, N.; Adv. Inorg. Chem., Radioch. 1,267 (1959).
- 7) Vlatkovic, M., Aten Jr. A.H.; Journ. Inorg. Nucl. Chem. 24,139 (1962).
- 8) Aten J. A.W; Koch, G.K.; Wesselink, G.A.; de Roos, A.M.; Journ. Am. Chem. 79,63 (1957).
- 9) Kawara, A. Harbotle, G; Journ. Inorg. Nucle. Chem. 9,240 (1959).
- 10) Cabral, J.M.; Journ. Inorg. Nucle. Chem. 28,1543 (1966).
- 11) Van Ooig, W.J.; Houtman, J.P.W.; Rapport 133-67-13, Reactor Institut te Delft.
- 12) Libby, W.F.; Journal Am. Chem. Soc., 69,2523 (1947).
- 13) Willard, Ann. Rev. Nucl. Sci. 3,193 (1953).
- 14) Libby, W.F.; Journ. Am. Chem. Soc. 62,1430 (1940).
- 15) Green, J.H.; Harbotle, G; Maddock, A.G.; Trans. Farad. Soc. 49,1413 (1953).
- 16) Clarke, F.P.; Disc. Farad. Soc. 23,141 (1957).
- 17) Seitz, F.; Koeller, J.S.; Solid State Physics (Academic Press. New York). 2,305 (1956).

- 18) Seitz, F.; Disc. Farad. Soc. 5,271 (1949).
- 19) Harbottle, G; Sutin, N; Journ. Phys. Chem. 62,1344 (1958).
- 20) Rauscher, H.E.; Sutin, N.; Miller, J.M; Journ. Inorg. Nucle. Chem. 17,131 (1961).
- 21) Dimotakis, P.D.; Maddock, A.G. Chemical Effects of Nuclear Transformations. I.A.F.A. Viena 1961 Vol. 1 (1965).
- 22) Wolf, G.K. Radiochimica Acta. 6,39 (1966).
- 23) Vinegard, G.H. Disc. Farad. Soc. 31,7 (1961).
- 24) Müller, H; Journ. Inorg. Nucle. Chem. 27,1715 (1965).
- 25) Williams, R.R.; Journ. Phys. Colloid, Chem. 52,603 (1948).
- 26) Green, J.H.; Maddock, A.G.; Nature 164,788 (1949).
- 27) Fletcher, R.G.; Brown, W.; Phys. Rev. 92,585 (1953).
- 28) Costea, T.; Dema, I; Mantescu, C.; Rev. Roumaine Phy. 8,59 (1963).
- 29) Costea, T.; Dema, I.; Tipluica, A.; Stud. Cercit. Chim. 9,33 (1961).
- 30) Vand, V.; Proc. Phys. Soc. 55,222 (1943).
- 31) Primak, W.; Phys. Rev. 100,1677 (1955).
- 32) Adv. Inorg. Chemc. And Radioch. 1,267 (1959).
- 33) Costea, T.; Journ. Inorg. Nucl. Chem. 19,27 (1956).
- 34) Andersen, T.; Olesen, K.; Trans. Farad. Soc. 61,781 (1965).
- 35) Gutlich, P.; Harbottle, G; Radiochimica Acta 8,30 (1967).
- 36) Overhauser, A.W.; Phys. Rev. 90,393 (1953).
- 37) Maddock, A.G.; de Maine; M.M.; Can. Journ. Chem. 34,275 (1956).
- 38) de Maine, M.M.; Maddock A.G.; Taugbolk; Disc. Far. Soc. 23,211 (1957).
- 39) Maddock, A.G.; Treolar, F.E.; Vargas, J.I.; Trans. Farad. Soc., 56,509 (1960).

- 40) Maddock, A.G.; Vargas, J.I.; Trans. Farad. Soc. 57,909 (1961).
- 41) Andersen, T.; Maddock, A.G.; Radiochimica Acta 2,93 (1963).
- 42) Costea, T.; Podeanu, G.; Journ. Inorg. Nucl. Chem. 29,2102 (1967).
- 43) Gutlich, P.; Harbottle, G.; Radiochimica Acta, 5,70 (1966).
- 44) Gutlich, P.; Frölich, K.; Odar, S.; Journ. Inorg. Nucl. Chem. 33, 307 (1971).
- 45) Gutlich, P.; Frölich, K.; Odar, S.; Journ. Inorg. Nucl. Chem. 33, 621 (1971).
- 46) Rosemary, T. Berger; Radiat. Research 15,(1961).
- 47) Ravissow, C.M.; Evans, R.D.; Review of Modern Phys.; 24,79 (1952).
- 48) Mc.Ginnier, R.T.; N.B.S. (U.S.) Circ. N° 580 Suppl. (1959).
- 49) Leipunski; Novoznlov; Sakharov; The propagatives of gamma quanta in matter. Pergamon Press.
- 50) Veljkovic, S.R.; Harbottle, G.; Journ. Inorg. Nucl. Chem. 24,1517 (1962).
- 51) Gutlich, P.; Harbottle, G.; Radioch. Acta 5,71 (1966).
- 52) Chaswick, J.A.; Plane, R.A.; J.Chem. Soc. 81,3564 (1954).
- 53) Finholt, J.F.; U.C.R.L. 3879 (1961).
- 54) S. Thomson, G.; U.C.R.L. 11410.
- 55) Richardson, F.N.; Nature 164,916 (1949).