

03.63.12

UNIVERSIDAD NACIONAL DE TUCUMAN

Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
NO 1	AN 1963

EFFECTOS QUIMICOS DE LAS REACCIONES NUCLEARES

SOBRE ALGUNOS COMPUESTOS INORGANICOS.

(Influencia de la irradiación y preirradiación
sobre la distribución de arsénico radiactivo
en compuestos de arsénico, selenio y germanio)

Maela Tea Viirsoo

Tesis para optar al
Título de Doctor en Química

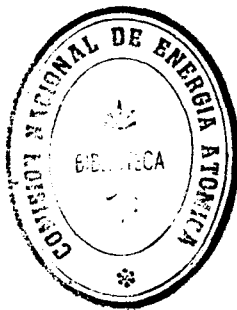
Año 1963

UNIVERSIDAD NACIONAL DE TUCUMAN

Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia

EFFECTOS QUIMICOS DE LAS REACCIONES NUCLEARES
SOBRE ALGUNOS COMPUESTOS INORGANICOS.

(Influencia de la irradiación y preirradiación
sobre la distribución de arsénico radiactivo
en compuestos de arsénico, selenio y germanio)



Maela Tea Viirsoo

Tesis para optar al
Título de Doctor en Química

Año 1963

UNIVERSIDAD NACIONAL DE TUCUMAN

Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia

Autoridades

Dr. Carlos F.Cuenya	Decano
Dr. Francisco D.Barbieri	Vice-Decano
Proc.Nac. Dardo M.Soria	Secretario
Sra. Gloria I.B.de Juárez	Prosecretaria

H. Consejo Directivo

Dr. Carlos F.Cuenya
Dr. Francisco D.Barbieri
Dr. O.Rodolfo Pepe
Dr. Hugo R.Marangoni
Dr. Otto G.R.Goedeken
Ing. Isidoro Spelzini
Dr. Enrique J.Lebrón
Farm.Dante H.Macchiarola
Sr. Guillermo Bugatti
Sr. Miguel A.Martínez
Sr. Miguel A.Décima

Tesis para optar al
Título de Doctor en Química

Presentada por:

Maela Viirsoo
Maela Tea Viirsoo

Padrino:

Josefina Rodríguez
Dra. Josefina Rodríguez

A MI PADRE

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar en primer término mi sincero agradecimiento a la Dra. Josefina Rodríguez por haber apadrinado este trabajo de tesis. Agradezco muy especialmente al Dr. G.B.Baró su continuo asesoramiento durante la realización del mismo.-

Doy las gracias a todos los integrantes del grupo de Radioquímica por la colaboración prestada. Al personal del Sincrociclotón y Reactor agradezco las irradiaciones efectuadas.-

Quiero manifestar mi reconocimiento a las autoridades de la Comisión Nacional de Energía Atómica por haberme permitido llevar a cabo este trabajo en los laboratorios de la misma.-

A las autoridades de la Universidad Nacional de Tucumán por haberme otorgado en su oportunidad una beca que permitió iniciarme en el campo de la Radioquímica.-

Al Dr. O.Rodolfo Pepe por actuar como representante de la Dra. J. Rodríguez ante la Universidad Nacional de Tucumán.-

INDICE

INTRODUCCION.	1
Capítulo I - CONSIDERACIONES GENERALES.	6
I.1. Teorías propuestas.	6
a) Generalidades.	6
b) Teoría de las colisiones elás- ticas- inelásticas.	7
c) Teoría de las fragmentaciones fortuitas.	9
d) Teoría de la "zona caliente".	11
I.2. Consideraciones energéticas.	13
a) Procesos (n, α)	13
b) Emisión de partículas pesadas	15
c) Desintegración beta.	16
d) Transiciones isoméricas.	17
I.3. Consideraciones sobre sistemas inorgánicos.	19
Capítulo II--PARTE EXPERIMENTAL.	27
II.1. Introducción	27
II.2. Materiales	31
II.3. Irradiaciones.	32
II.4. Separaciones químicas.	35
II.5. Mediciones.	40
II.6. Pureza radioquímica	42

Capítulo III - RESULTADOS Y DISCUSION	43
III.1. Resultados experimentales.	43
III.2. Discusión general.	52
RESUMEN.	55
BIBLIOGRAFIA.	57

INTRODUCCION

En las reacciones nucleares no sólo se producen cambios físicos en los átomos que intervienen en las mismas, sino que hay también efectos de naturaleza química. Los efectos químicos de las transformaciones nucleares, el comportamiento de los átomos producidos y los procesos por los cuales alcanzan forma química estable, constituyen el estudio de los procesos Szilard-Chalmers.-

Los átomos producidos por transformaciones nucleares se hallan en estado de excitación por haber adquirido energía cinética o carga elevada. Como consecuencia poseen reactividad química marcada, constituyendo los llamados "átomos calientes".-

Los procesos en que intervienen estos átomos son muy variados, y no del todo interpretados. En algunos casos se producen configuraciones metaestables, que quedan atrapadas en la red cristalina, pudiendo alcanzar su estado químico final, ya sea por calentamiento de la sustancia, o por irradiación de la misma después de haberse producido la reacción nuclear. De ahí la gran importancia de los procesos de "recocido", inducidos por radiación gamma o por calentamiento.-

Los primeros en observar efectos químicos en los átomos que han participado de reacciones nucleares fueron Szilard y Chalmers (Sz 34). Al irradiar ioduro de etilo con neutrones térmicos que produce la reacción $^{127}\text{I} (n, \gamma) ^{128}\text{I}$. El yodo radiactivo producido se encuentra en gran parte en forma inorgánica, de modo que resulta sencillo separarlo del yodo estable, combinado bajo forma orgánica.-

Un efecto similar ocurre en algunas transiciones isoméricas. El primer caso observado fué la transición $^{80m}\text{Br} \xrightarrow{\text{T.I.}} ^{80}\text{Br}$, en la que se puede separar ^{80}Br de 18 min, de su isómero de 4.4 hs. (De 39).-

Para poder estudiar el comportamiento de los átomos formados por reacciones nucleares éstos deben reunir las siguientes condiciones:

a) Deben hallarse en estado energético suficientemente excitado.-

b) Deben ser radiactivos para que sea posible detectarlos, ya que el número de átomos producidos en una reacción nuclear es demasiado pequeño para una investigación química clásica.-

c) El intercambio entre los distintos estados químicos del átomo durante la irradiación y separación debe ser suficientemente pequeño, como para permitir realizar las operaciones químicas para aislar el ele

mento que se estudia.-

Para estudiar los procesos Szilard-Chalmers resultan más adecuadas las reacciones inducidas con neutrones (n, γ) ó $(n, 2n)$ y con rayos gamma energéticos (γ, n) , que producen especies atómicas isotópicas con el original. También se estudian reacciones en las que se forman átomos no isotópicos con la sustancia irradiada, tal como (n, p) , (n, α) y (γ, p) . En cambio las reacciones inducidas con partículas cargadas tienen la desventaja de ocasionar daños por radiación, ya que la cantidad de energía disipada por las partículas incidentes en el blanco es tal que se desprenden átomos inactivos junto con los radiactivos, ocasionando cambios fundamentales en la estructura original de la materia. Según la definición de Rowland y Libby (Ro 53) la química de los "átomos calientes" se ocupa del comportamiento químico de los átomos excitados producidos por reacciones nucleares en un medio que no ha sufrido alteraciones. Por consiguiente se debe considerar muy especialmente toda radiación emitida a continuación del proceso nuclear, porque si esa radiación produce radicales en estado de gran reactividad en la misma proporción que la partícula de retroceso, no es posible afirmar que el medio no se ha alterado.-

El estudio de los efectos químicos de las reac-

res, siguiendo la orientación adoptada por Aten y colaboradores en el estudio del comportamiento químico del fósforo radiactivo.--

Capítulo I

CONSIDERACIONES TEORICAS

I.1 Teorías propuestas

a) Generalidades.

La captura de neutrones térmicos es seguida por emisión de rayos gamma prácticamente en todos los casos, y la cantidad de movimiento del rayo gamma es equilibrada por retroceso del núcleo emisor. La energía de retroceso es por lo general bastante superior a la energía de las uniones químicas, de modo que resulta razonable suponer que la molécula en la que hubo captura neutrónica se disocia. Observaciones experimentales han demostrado que una gran parte de los átomos de un radioisótopo producido por irradiación con neutrones térmicos se encuentra en estado químico distinto al que se encontraba en la sustancia irradiada. (Sz 34) (Li 41). Por lo tanto se puede suponer que el retroceso del núcleo, causado por la emisión de rayos gamma ó por la excitación molecular resultante de conversión interna, es suficiente para provocar la ruptura de la ligadura química que mantiene unido el átomo chocado al resto de la molécula.-

Por otro lado, también ha sido observado que una fracción de la actividad total se encuentra en la sustancia original, como consecuencia de algún pro

ceso de recombinación. (Li 40). El término retención indica que una fracción dada de átomos radiactivos se hallan en forma no separable de la sustancia original irradiada. La retención es mayor en compuestos sólidos que en los líquidos, y prácticamente nula en los gases (Li 47).-

El comportamiento químico de los átomos que han sufrido transformaciones nucleares aún no ha sido interpretado en forma completa. Sucesivamente han sido propuestos distintos modelos ó teorías que expliquen diferentes aspectos de los fenómenos observados. Las dificultades primordiales de interpretación residen en problemas de índole físico: la falta de conocimiento del recorrido exacto de las partículas cargadas a través de la materia, y el conocimiento limitado de los mecanismos de reacción de las partículas altamente energéticas.

b) Teoría de las colisiones elásticas-inelásticas.

Esta teoría, también denominada modelo de las bolas de billar, fué propuesta en 1941 por Libby (Li 41) y posteriormente ampliada (Li 47) (Fr 49) (Mi 50a) (Ro 53). Se basa fundamentalmente en experiencias realizadas con sustancias orgánicas, sobre todo haluros de alquilo, que fueron los compuestos más investigados al iniciarse el estudio del efecto Szilard-Chalmers.--

La teoría de Libby supone que el átomo de retroceso producido por reacción (n, γ) pierde su energía por colisiones elásticas con los átomos que lo rodean. Si en una colisión dada el átomo de retroceso choca de frente con otro de masa semejante, este último abandona el lugar con considerable energía cinética, mientras que el átomo desposeído de energía y el radical formado quedan atrapados dentro de una "caja" constituida por las moléculas circundantes, y es altamente probable que se constituya de nuevo la molécula inicial. Así, un átomo "caliente" de halógeno puede chocar, en un haluro de alquilo, con el átomo de halógeno, transfiriéndole energía para abandonar la molécula y reaccionar él mismo con el radical orgánico, de modo que se forma el haluro de alquilo original, marcado con halógeno radiactivo. (Li 47). Pero si el átomo de halógeno en retroceso imparte su energía a átomos de carbono o hidrógeno, la transferencia no es considerable, y aún después del choque poseerá suficiente energía cinética para salir de la "caja de reacción".-

La retención en forma de compuesto original, resultante de reemplazar un átomo inactivo por el átomo de retroceso, ocurre cuando la energía de éste es del orden de 100 KeV, constituyendo el proceso una "reacción de átomos calientes". (Fr 49) Cuando el átomo de retroceso ha perdido parte de su energía ci

nética, antes de alcanzar el estado de energía termal, pasa por una etapa epitermal con energía ligeramente superior a la de las uniones químicas. Siendo su energía del orden de 10 KeV el átomo en retroceso choca en forma inelástica con las moléculas del medio, hay ruptura de uniones C-C y C-H, la molécula chocada se disocia y el átomo radiactivo puede llegar a integrar distintos compuestos que difieren de la sustancia original (Mi 50a). Este tipo de proceso se denomina "reacción epitermal", dada la magnitud de la energía involucrada.-

c) Teoría de las fragmentaciones fortuitas

La teoría de las colisiones elásticas-inelásticas, si bien logra explicar un cierto conjunto de hechos experimentales, no es completa. La tentativa de interpretar resultados que se encuentran en aparente contradicción con este modelo llevó a Willard (Wi 53) a formular otras hipótesis.-

En la teoría de las fragmentaciones fortuitas se recalca la importancia del medio en el cual se halla el átomo de retroceso: se considera que las moléculas del medio sólido o líquido constituyen un conjunto apretado. El átomo de retroceso disipa su energía cinética por colisiones inelásticas con las moléculas que lo rodean, provocando la ruptura de uniones químicas en forma indiscriminada, dejando radicales

y átomos a lo largo de su recorrido. Cuando su energía cinética ha sido suficientemente moderada, dado que se encuentra en una región de alta concentración de radicales libres, la probabilidad de combinación con alguno de ellos es considerable. De esta manera puede llegar a producirse gran variedad de compuestos, diferentes de la sustancia original (Fr 49).-

La probabilidad de que se forme una especie química determinada, como asimismo su rendimiento relativo, depende de la estructura cristalina y otras propiedades del medio, de la energía inicial del átomo de retroceso y de su masa. Puede ejercer alguna influencia la energía de activación química, que conduce a posibles reacciones del átomo radiactivo con las moléculas estables del medio. La distribución de estos productos de reacción ha sido estudiada por medio de la teoría de las probabilidades. (Fr 62).-

Los procesos que tienen lugar cuando el átomo de retroceso ha perdido suficiente energía como para poder intervenir en reacciones químicas se conocen con el nombre de procesos de alta energía. (Wi 53). Se diferencian fundamentalmente de los procesos térmicos, de bajas energías, que se producen cuando un átomo, habiendo llegado al estado de energía moderada, escapa sin reaccionar de la zona de alta concentración de radicales por difusión en equilibrio tér-

mico con el medio.--

Las reacciones de altas energías y las reacciones térmicas se comportan en forma diferente en presencia de interceptores. (Lu 39) (Go 52). Reciben el nombre de interceptores ("scavengers") las especies químicas que se agregan en pequeña cantidad al medio antes de tener lugar el proceso nuclear y que reaccionan luego con los átomos producidos. Las impurezas, presentes en concentración mínima, producen el mismo efecto. Los procesos que involucran altas energías son relativamente insensibles a los interceptores, mientras que las reacciones térmicas son afectadas en alto grado por su presencia.--

d) Teoría de la "zona caliente"

El desplazamiento que experimentan los átomos al ser irradiados e intervenir en reacciones nucleares ha sido investigado en el campo de la física del estado sólido. La teoría de Seitz y Koehler (Se 56), que considera que las partículas energéticas se comportan como esferas rígidas cargadas al ir perdiendo su energía cinética, ha sido aplicada en la química de los átomos "calientes" por Yankwich. (Ya 56).--

La teoría de la "zona caliente", propuesta por Harbottle y Sutin (Ha 58b) (Ha 59) contempla principalmente el comportamiento de sustancias sólidas cris

talinas. Se basa en el concepto de "displacement spike", relacionando así el estudio del efecto Szilard-Chalmers con la física del estado sólido. Al ser disipada la energía cinética del átomo de retroceso se produce el desplazamiento de los átomos vecinos, siendo la distancia entre las sucesivas colisiones de ese átomo función directa de su energía. Como consecuencia en una pequeña región del cristal, cuya extensión es de unos 10^3 átomos, la temperatura se eleva por encima del punto de fusión durante 10^{-11} seg. Existe la posibilidad que en ese lapso se produzcan reacciones químicas, aunque es poco probable que se lleguen a completar, dado que la "zona caliente" se enfría rápidamente.-

Si se calienta la sustancia cristalina irradiada aumenta la probabilidad que las reacciones producidas en la "zona caliente" puedan proseguir y completarse. Los procesos de esta naturaleza reciben el nombre de reacciones de recocido térmico ("thermal annealing reactions") (Ha 58b) (Ha 59).-

En los procesos de recocido ("annealing") una parte de los átomos de retroceso, que inmediatamente después de la reacción nuclear se separan del resto de la molécula, llegan a integrar de nuevo el compuesto original (Wi 48) (Gr 49), ya que estos procesos contribuyen a disminuir las distancias entre los fragmentos producidos, aumentando de esta manera la probabilidad de reacción.

I.2. Consideraciones energéticas

La energía cinética involucrada en una reacción nuclear es distribuida según el principio de conservación de la cantidad de movimiento, entre el núcleo que participa de la reacción y las partículas emitidas. La energía del núcleo que ha sufrido la transformación depende en primer lugar del proceso en el que ha intervenido.-

a) Procesos (n,γ).

Cuando se trata de captura neutrónica, seguida de emisión de rayos gamma con una dada energía, se imparte al núcleo una cantidad de movimiento igual a la del fotón, y la energía de retroceso resulta dada por la siguiente expresión: (Li 47).

$$E_r = 536 \frac{E_\gamma^2}{M} \text{ eV}$$

siendo E_γ : energía del rayo gamma, en MeV.

M : masa del átomo, en u.m.a.

En procesos de captura neutrónica el núcleo generalmente pasa a estados excitados, cuya energía es de 6 a 8 MeV, siendo la mayor parte de esta energía disipada en la emisión de uno o varios rayos gamma. A menos que la energía de todos los rayos gamma sea menor que 1 ó 2 MeV, lo cual ocurre raras veces, la energía del núcleo de retroceso resulta superior a la requerida para romper uniones químicas, que son

del orden de 1 a 5 eV. (Li 41) (La ruptura de las ligaduras no puede ser causada por el impacto mismo de los neutrones térmicos, ya que la energía cinética de éstos es tan sólo de 0,025 eV). No se considera la energía cinética total del núcleo en retroceso, sino solamente su componente en la dirección de la unión química involucrada.-

Varios rayos gamma emitidos en cascada por un núcleo excitado por captura neutrónica pueden tener diferentes direcciones, de modo que sus cantidades de movimiento se cancelen parcialmente, aunque nada indica que esto sea lo frecuente. (Wi 53) Es permisible suponer que no hay correlación angular entre los distintos rayos: cualquier ángulo es igualmente probable y las energías de retroceso pueden hallarse distribuidas entre valores muy variados. En el caso de un núcleo que emite dos rayos gamma después de la captura neutrónica, la energía de retroceso puede variar desde un máximo dado por:

$$E_r = \frac{536 (E_{\gamma_1} + E_{\gamma_2})^2}{M} \text{ eV}$$

y un mínimo de: $E_r = \frac{536 (E_{\gamma_1} - E_{\gamma_2})^2}{M} \text{ eV}$

Si los valores E_{γ_2} , y E_{γ_1} son muy parecidos, las energías resultantes pueden llegar a ser muy grandes o muy pequeñas.-

La ligadura química original se mantiene después de la transformación nuclear, no sólo en aque-

llos casos en que como consecuencia de cancelación de cantidad de movimiento la energía resultante no excede a la energía media de las uniones químicas, sino también en el caso en que el átomo en retroceso (M) está unido a otro de masa relativamente menor (m), ya que entonces sólo la fracción $\frac{m}{m+M}$ de la energía de retroceso se halla disponible para provocar la ruptura de alguna ligadura, y el resto corresponde a la energía cinética de la molécula. (Su 39) En moléculas con varias ligaduras generalmente se produce la ruptura de una o dos de ellas. (Li 40).-

b) Emisión de partículas pesadas.

Cuando el núcleo compuesto formado por captura de neutrones térmicos emite partículas pesadas, la cantidad de movimiento y por consiguiente, la energía de retroceso, asume valores considerables, de modo que es grande la probabilidad que se rompa alguna ligadura química. La energía cinética media del átomo de retroceso cuando el núcleo compuesto emite una partícula pesada (neutrón, protón o partícula alfa) está dada por la siguiente expresión general: (Ba 51)

$$E_r = (E_u + Q) \frac{m}{m+M} + E_u \frac{m_u}{M}$$

donde E_u : energía de partícula incidente

Q : energía de la reacción

m_u : masa de la partícula incidente

m : masa de la partícula emitida

M : masa del átomo producido

Esta fórmula resulta aplicable sólo en aquellos casos en que la masa de la partícula de retroceso es considerablemente mayor que las masas de la partícula incidente y emitida. (Li 47).-

Para la mayoría de los elementos alfa emisores la energía de retroceso del núcleo resulta del orden de 100 KeV, de modo que es muy superior a la energía requerida para romper ligaduras químicas.-

c) Desintegración beta.

La energía de retroceso de los átomos producidos por desintegración beta es generalmente del mismo orden de magnitud que la energía de una unión química. En la desintegración beta las partículas son emitidas con energías variables, desde cero hasta un valor máximo, correspondiendo la diferencia entre ese máximo y la energía en cada caso, al neutrino emitido simultáneamente. De ahí que la energía de retroceso depende no sólo de la masa del átomo y de la energía liberada, sino también de la distribución de la energía entre partícula beta y neutrino, y de la correlación angular de ambos. (Ha 57) Parte de la energía adquirida por el átomo de retroceso se debe al reordenamiento de los electrones orbitales después de la desintegración nuclear. Por éso no sólo se ob-

serva cambios de estado de oxidación, consecuencia directa de la emisión de positrones o negatrones, sino también otros efectos químicos. (Ba 51)

d) Transiciones isoméricas.

En transiciones isométicas la energía de retroceso impartida por emisión de rayos gamma, o por electrones producidos por conversión interna, no alcanza a romper uniones químicas. Su valor no supera 0.05 eV, ya que los rayos gamma emitidos en transiciones isoméricas son de 100 a 500 keV, y unas diez veces más energéticos en los procesos de conversión interna: distan bastante de la energía de los rayos gamma emitidos en procesos de captura neutrónica.-

Sin embargo, resultados experimentales (Ch 52) (Go 57) demuestran que átomos producidos por transiciones isoméricas se encuentran en estados químicos diferentes. La ruptura de las ligaduras químicas puede ser debida a procesos de conversión interna, o a la emisión de electrones Auger, que acompañan a las transiciones isoméricas (We 52).-

Por conversión interna se produce un hueco en una órbita interior, que es llenado con algún electrón de valencia, hay reordenamiento electrónico y adquisición de carga positiva. Según Magee y Gurnee (Ma 52) la adquisición de cargas eléctricas produce polarización de la molécula, entrando en acción fuerzas de

repulsión culombiana, la molécula se disocia y el átomo radiactivo es expulsado con considerable energía cinética.

Por emisión de electrones Auger el átomo pasa a un estado de excitación, adquiriendo además cargas positivas. Los compuestos con varias cargas pierden con facilidad electrones de enlace y la molécula se disocia. Las reacciones ocurren entre esos átomos e iones altamente excitados (Ba 51).-

I.3.Consideraciones sobre sistemas inorgánicos.

El estudio de los efectos químicos que acompañan a las reacciones nucleares ha sido enfocado en forma separada para sistemas orgánicos y sistemas inorgánicos, ya que el estado químico de los átomos originados por transformaciones nucleares depende en gran parte del sistema en el cual se han formado.-

La mayor parte del trabajo experimental realizado desde el descubrimiento del efecto Szilard-Chalmers en 1934, se refiere a procesos similares en sistemas orgánicos. Ante todo se ha estudiado el comportamiento de los átomos radiactivos de halógeno, producidos por captura de neutrones térmicos (Go 51) (Le 52) (Ch 53) (Ch 57). Esto se debe en parte al hecho de conocer relativamente bien una gran variedad de haluros orgánicos de estructura simple, que por reacciones nucleares dan lugar a la formación de especies radiactivas cómodamente medibles. Las investigaciones más detalladas han sido llevadas a cabo con la finalidad de explicar la retención orgánica, que comprende la fracción de átomos radiactivos combinados en forma orgánica, luego de haber tenido lugar la transformación nuclear, constituyendo ya sea el compuesto original u otras moléculas orgánicas parecidas.-

En cuanto a la influencia del medio en el cual se produce la reacción nuclear, Willard (Wi 53) afirma que en los sistemas orgánicos, dado que se puede producir un número grande de reacciones diferentes, las características químicas del medio desempeñan un papel más importante que los factores físicos, como ser la energía, carga y masa de los átomos involucrados.-

El estudio de los efectos químicos de las reacciones nucleares en sistemas inorgánicos ha sido mucho menos sistemático, razón por la cual su interpretación no resulta del todo clara. Para explicar el comportamiento químico de los átomos "calientes" de un determinado compuesto, sería necesario aplicar un modelo que involucrara el conocimiento detallado de una serie de factores, tales como espectro de rayos gamma, coeficiente de conversión interna, energía de unión, fuerzas intramoleculares, estructura cristalina y mecanismos de transferencia de energía.-

En los sistemas inorgánicos se ha estudiado con mayor énfasis aquellos procesos Szilard-Chalmers en los cuales el blanco irradiado y el producto radiactivo son isotópicos, como ocurre en las reacciones (n, γ) , $(n, 2n)$ y (γ, n) . El objetivo principal ha sido estudiar los distintos estados de valencia entre los cuales pueden hallarse distribuidos los átomos

radiactivos de un elemento, formados por reacciones nucleares, como también las reacciones de oxidación, reducción e hidratación implicadas. En cambio la naturaleza química exacta de los productos finales o intermedios (moléculas, iones o fragmentos de ambos) constituye un aspecto menos estudiado.-

Otros fenómenos investigados son el efecto isotópico y los procesos de recocido. Se ha observado efecto isotópico en un número limitado de casos. Así, la retención en cristales de iodato de potasio toma distintos valores cuando el iodo radiactivo producido es ^{126}I y ^{128}I . (At 59). Otro ejemplo sería la marcada diferencia de los efectos del proceso de recocido de ^{82}Br y $^{80\text{m}}\text{Br}$, producidos en bromatos alcalinos (Ja 58).-

Se han estudiado detalladamente procesos de recocido, originados tanto por la acción de los rayos gamma como por calentamiento, habiendo merecido más atención estos últimos. Es un efecto que ha sido observado prácticamente en todos los sistemas inorgánicos estudiados, siendo en cambio poco frecuente en compuestos orgánicos (Ma 57). Aunque los efectos de recocido térmico pueden variar bastante de un compuesto a otro, ya que a menudo se producen reacciones competitivas en direcciones opuestas que se influyen mutuamente, un comportamiento típico observado en muchos sistemas inorgánicos, (permanganatos (At 50), bro

matos (Ma 60), iodatos (At 57), cromatos (Ma 57), constituye la variación de la retención en función de la temperatura hasta llegar a un valor característico para la temperatura de retención, en el cual se mantiene al prolongar el calentamiento.-

Los sistemas inorgánicos estudiados hasta el presente comprenden aquellos elementos en los cuales no hay intercambio entre los átomos en distintos estados de valencia formados por el proceso nuclear, en los cuales es posible efectuar con relativa facilidad una separación química del elemento en sus distintos estados de valencia, y que además poseen estructura química bien conocida, relativamente simple. Sobre todo se ha concentrado la atención en el átomo central de determinados tipos de iones: oxianiones y óxidos.-

Los elementos más detalladamente estudiados son los siguientes: manganeso (Li 40) (Bo 57) (Bo 59a) (Ma 59b), cromo (Ha 54) (Ma 56) (Ma 57) (Ha 58) (Ma 59a), bromo (Bo 52) (Bo 59) (Ca 59) (Ha 60), iodo (Cl 52) (At 57) (At 59) (Vl 61)

De los elementos del quinto grupo de la clasificación periódica han sido estudiados: fósforo (At 42) (At 47) (At 52) (Ti 52) (Ca 55) (Co 57) (Se 57) (Li 58) (Li 61) (Sa 61) y arsénico (Li 40) (Sü 48) (Mü 51) (Ne 58) (Ka 59) (Ba 61a) (Ba 61b) (Sa 62).-

La distribución entre los distintos estados de oxidación del fósforo radiactivo formado por reacción (n, α) ha sido investigado en fosfatos al estado sólido y en solución acuosa, a diferentes pH (Li 41). Las condiciones del medio parecen afectar muy poco la distribución, de modo que el estado químico del fósforo radiactivo parece estar determinado principalmente por el retroceso impartido, sin que las reacciones térmicas que pueden tener lugar a continuación logren producir cambios en el estado de oxidación.-

Aten (At 42) (At 47) ha estudiado el estado químico de los átomos de ^{32}P producidos por reacciones (n, p) y (n, α) en compuestos cristalinos de azufre y cloro. En estos casos, en los cuales la reacción nuclear trae como consecuencia cambio de número atómico, los átomos radiactivos formados se encuentran como impurezas químicas en el sistema irradiado. La distribución del ^{32}P parece depender principalmente de la naturaleza química del sistema en el cual se formó. En cambio no ejercen influencia apreciable la concentración y el pH del solvente, la presencia de agentes reductores ó la reorganización del estado cristalino producido por procesos de hidratación y deshidratación, causados por diversos tratamientos aplicados después de la irradiación. La influencia del hidrógeno en el compuesto irradiado varía según

se encuentre presente como agua de cristalización, formando parte de iones amonio o como radical ácido.

(Li 58) Todo parece indicar que el fósforo radiactivo alcanza su estado químico final inmediatamente después de la reacción nuclear.-

El estado químico del arsénico radiactivo formado por captura neutrónica ha sido investigado en compuestos oxigenados de este elemento.-

Libby (Li 40) ha estudiado, paralelamente con los ortofosfatos, la retención en diferentes sales alcalinas de arsénico pentavalente, al estado sólido y en solución acuosa. En compuestos oxigenados de arsénico trivalente (trióxido de arsénico y arseniato de sodio) varios autores (Sü 48) (Ka 59) concuerdan en que el arsénico radiactivo se halla casi totalmente en estado trivalente luego de haber tenido lugar la reacción nuclear. En cambio en los compuestos oxigenados de arsénico pentavalente (pentóxido de arsénico y arseniato disódico anhidro), estudiados por Kawahara y Harbottle (Ka 59), la distribución del arsénico radiactivo es tal que al estado pentavalente corresponde 47% en el pentóxido y 56% en el arseniato mencionado.-

Müller y Broda (Mü 51) han estudiado la influencia del medio en el cual se forma el arsénico radiactivo, sobre el estado químico del mismo, irradiando

soluciones de arsenitos y arseniatos, encontrando que la temperatura, la concentración y el pH de la solución irradiada no afectan la distribución del arsénico radiactivo.-

Nelson y Mc Callum (Ne 58) han estudiado el estado químico del arsénico formado por procesos (δ, α) en bromuros alcalinos con una y varias moléculas de agua de cristalización, hallando que la distribución depende, hasta cierto punto, del número de moléculas de agua de cristalización contenidos en la molécula de bromuro irradiado.--

Baró y Aten (Ba 61a) han comparado la distribución del arsénico radiactivo formado por distintos procesos nucleares, que involucren magnitudes variables de energía cinética impartida al átomo de retroceso, encontrando prácticamente la misma distribución al estado tri y pentavalente del arsénico radiactivo en compuestos de naturaleza semejante, como serían el tetróxido de arsénico, y los dióxidos de selenio y germanio. Aparentemente la estructura química del óxido desempeña un papel importante sobre el estado químico final del arsénico radiactivo, teniendo menor influencia la energía cinética involucrada en el proceso nuclear correspondiente.-

La relación del arsénico radiactivo al estado pentavalente al arsénico radiactivo total hallado en la muestra es función lineal de la relación del oxí-

geno al elemento blanco en el compuesto irradiado. Tal relación se observa no sólo en As_2O_3 , As_2O_4 , As_2O_5 , SeO_2 y GeO_2 ; sino también en algunas sales oxigenadas de los mismos elementos, tales como SeO_4Na_2 y GeO_3Na_2 .- (Ba 61b).-

Capítulo II

PARTE EXPERIMENTAL

II. 1 Introducción

A continuación se detalla el trabajo experimental realizado con la finalidad de estudiar la influencia de las condiciones de irradiación, y la preirradiación sobre la distribución al estado de arsenito y arseniato del arsénico formado por distintas reacciones nucleares en compuestos inorgánicos de arsénico, selenio y germanio.-

Las irradiaciones con neutrones térmicos conducen a la formación de ^{76}As , a partir del arsénico estable, constituido en su totalidad por el isótopo de masa 75, según la reacción $^{75}\text{As} (n, \gamma) ^{76}\text{As}$. El isótopo ^{76}As es un emisor beta y gamma, siendo sus radiaciones beta energéticas (E_{max} : 2.41 y 2.97 MeV) fácilmente medibles con tubo contador Geiger Müller. Aproximadamente el 15% de los núcleos de ^{75}As formados por captura neutrónica se hallan en estados excitados, entre 5 y 7 MeV por encima del estado fundamental del ^{76}As . (Ba 53). El período de semidesintegración del ^{76}As es 26.5 hs, lo cual permite llevar a cabo cómodamente la marcha química para aislar el arsénico radiactivo (St 58) (fig. II.1.b.)

También se obtiene ^{76}As , junto con otros isótopos radiactivos de arsénico, al irradiar con neutrones rápidos compuestos de selenio. La composición isotópica del selenio natural es ^{74}Se 0,87%, ^{76}Se 9,02%, ^{77}Se 7.58%, ^{78}Se 23.52%, ^{80}Se 49.82%, ^{82}Se 9.19%, de modo que por reacción (n,p) se formarán los siguientes isótopos de arsénico: ^{74}As ($t_{\frac{1}{2}}$: 18 d), ^{76}As ($t_{\frac{1}{2}}$: 26.5 hs), ^{77}As ($t_{\frac{1}{2}}$: 38,7 hs), ^{78}As ($t_{\frac{1}{2}}$: 91 min), ^{80}As ($t_{\frac{1}{2}}$: 15.3 seg). El isótopo ^{74}As se produce en proporción despreciable, debido a su período largo y al bajo contenido de ^{74}Se en selenio natural. Los isótopos ^{73}As y ^{80}As se desintegran totalmente durante la marcha química de separación del arsénico radiactivo, y el isótopo ^{77}As es un emisor beta poco energético ($E_{\text{máx}}$: 0.679Mev), cuya radiación es fácilmente absorbida con una chapa de aluminio, de 300 mg / cm² de espesor, de modo que no llega a interferir en las mediciones del ^{76}As , a pesar de tener período parecido. (St 58) (fig.II.1.c)

Se obtiene ^{77}As por irradiación neutrónica de germanio. La composición isotópica del germanio natural es ^{70}Ge : 20.55%, ^{72}Ge : 27.37%, ^{73}Ge : 7.67% , ^{74}Ge : 36.74%, ^{76}Ge : 7.67%. Por reacción (n, γ), inducida con neutrones térmicos, se formarán: ^{71}Ge ($t_{\frac{1}{2}}$: 11 d), en muy pequeña proporción, ^{75}Ge ($t_{\frac{1}{2}}$: 82 min), que se desintegra totalmente en unas 6-7 horas, y

^{77}Ge , que tiene dos isómeros: $^{77\text{m}}\text{Ge}$ ($t_{\frac{1}{2}}$: 54.- seg) y ^{77}Ge ($t_{\frac{1}{2}}$: 11.3 hs). Una parte (14%) de $^{77\text{m}}\text{Ge}$ pasa por transición isomérica ($E_{\text{T.I.}}$: 0.159 MeV) al estado fundamental ^{77}Ge , mientras que el 86% restante emite partículas beta ($E_{\text{máx}}$: 2.73 MeV). El isótopo ^{77}Ge también es emisor beta ($E_{\text{máx}}$: 2.19, 1.37, 0.71 MeV). Ambos isómeros decaen por desintegración beta a los distintos niveles excitados de ^{77}As (St 58) (fig. II.1.d).-

La energía cinética impartida al átomo de retroceso adquiere valores variables en los tres tipos de reacción mencionados: (n, γ), (n,p) y (desintegración beta). En los procesos (n,p) toma valores considerables, en la captura neutrónica seguida de emisión de rayos gamma excede generalmente a la energía de las uniones químicas, siendo mucho menor cuando se trata de reacciones que involucran desintegración beta.-

Los óxidos de arsénico han sido objeto de estudio de algunos autores (Sü 48) (Ka 59) (Mü 51)(Ba 61a). Algunos ensayos preliminares fueron realizados con el fin de comprobar esos resultados, efectuando a continuación otros en condiciones similares y diferentes.-

En el presente trabajo fueron estudiadas algunas oxisales de arsénico, en su forma anhidra y hidra

tada, que igual que los óxidos de arsénico, son compuestos de estructura química relativamente bien conocida. El número de compuestos ha sido limitado por las condiciones que debe reunir toda sustancia destinada a irradiación y por las condiciones experimentales de laboratorio.--

Se estudió la influencia de algunas condiciones de disolución, de las condiciones de irradiación, como también del pretratamiento por irradiación y pretratamiento mecánico sobre la distribución del arsénico radiactivo, formado por diferentes reacciones nucleares en compuestos inorgánicos de naturaleza semejante: oxisales y óxidos de arsénico, y óxidos de selenio y germanio.--

. . .
. . .
. . .
. . .
. . .
. . .
. . .
. . .

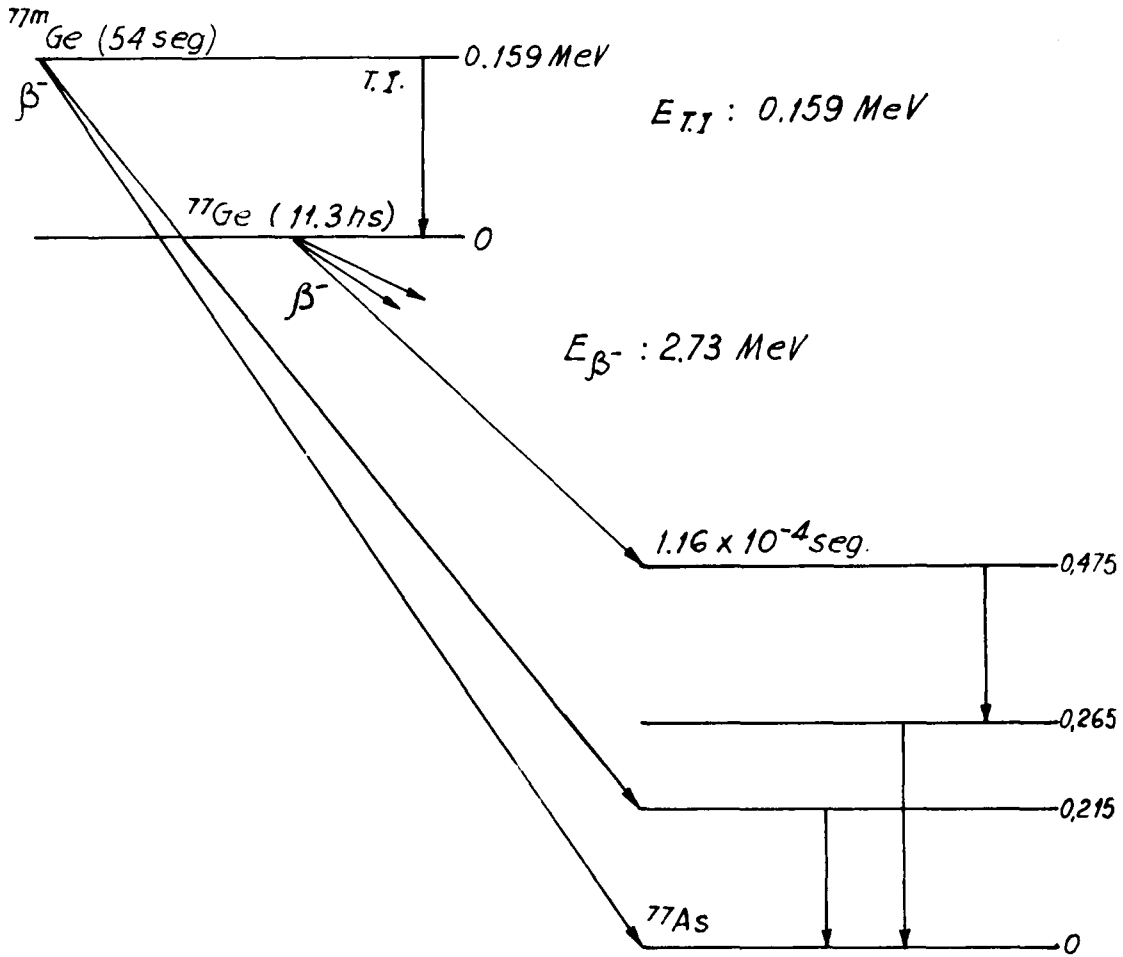


Fig. II.1 a - Esquema de desintegración de ^{77}Ge (B54) (Na55)

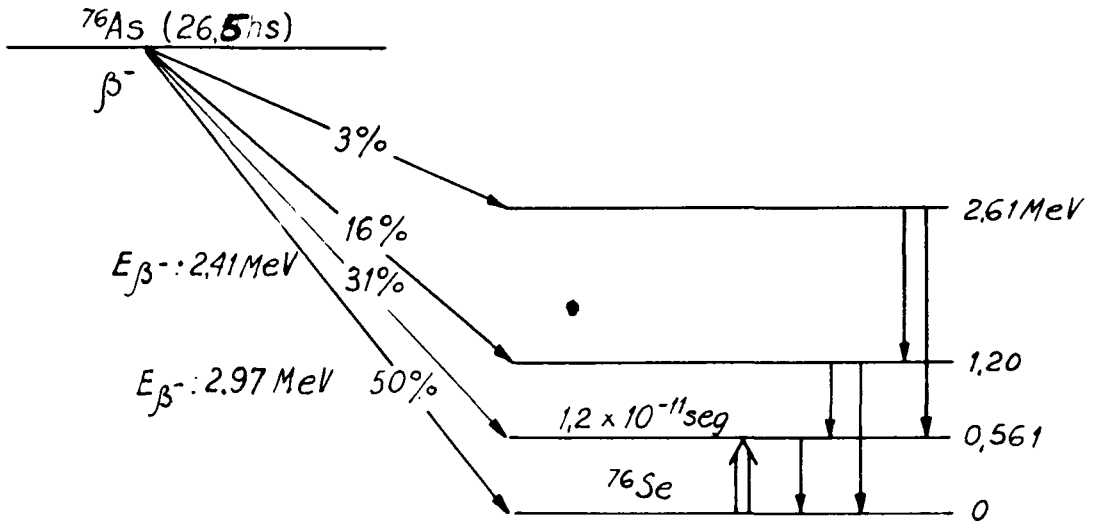


Fig. II. 1 b. - Esquema de desintegración de ^{76}As (Wa 55)

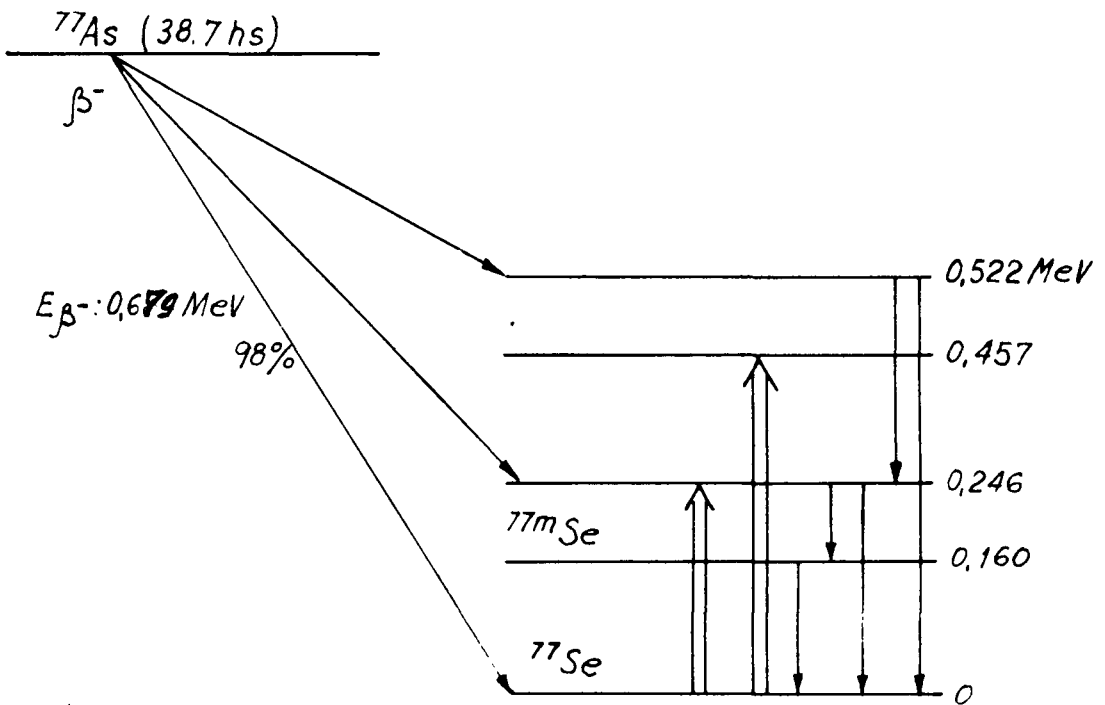


Fig. II. 1. c. - Esquema de desintegración de ^{77}As (Wa 55)

II.2. Materiales.

En las irradiaciones se empleó como blanco compuestos de arsénico, germanio y selenio, pro análi-sis. Los reactivos utilizados en las separaciones químicas, también eran p.a.-

El arseniato disódico anhidro fue preparado calentando $\text{AsO}_4\text{HNa}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a 100-120°C en una estufa eléctrica durante unas 12 horas. Al cabo de ese tiempo el peso de la sustancia corresponde al arseniato di-sódico anhidro. Si se prolonga el calentamiento du-rante 24, 48 ó 72 horas, no se observa cambio de pe-so apreciable dentro de los límites experimentales de error.-

Las soluciones portadores de AsIII y AsV fueron preparadas con As_2O_3 y As_2O_5 respectivamente. La can-tidad de óxido a disolver fué en cada caso tal que ambas soluciones tuvieran una concentración de 20 mg As/ml. La disolución del trióxido de arsénico se e-fectuó en OHNa diluído y luego se neutralizó el medio con ClH para asegurar la estabilidad de la solución, evitando la oxidación del arsenito formado, a arseniato.-

II.3. Irradiaciones

La mayoría de las irradiaciones neutrónicas tuvieron lugar en el reactor RA1 de la C.N.E.A.-

La sustancia se coloca en un recipiente de plástico y éste en un tubo de aluminio que va al interior de una barra de grafito que se introduce en la parte central del reactor, donde el flujo de neutrones térmicos alcanza su valor máximo: 4×10^{12} neutrones/cm²x seg (Al 58). Se estima que las muestras irradiadas en el reactor RA 1 reciben 180000 rad por cada hora de irradiación. Cuando se trata de irradiaciones de por lo menos de una hora, no se excluye la posibilidad que haya efectos debidos a la radiación. En algunos casos se ha observado la aparición de color en la muestra, o en el recipiente.--

Durante la irradiación la temperatura se mantiene en 40°C, aproximadamente. Por lo general se usó como blanco 0.5 a 1 g de sustancia, y el tiempo de irradiación fué variando desde 1 hora hasta un máximo de 20 horas.--

Otra serie de irradiaciones fué efectuada en el sincrociclotrón Philips de la C.N.E.A.--

Se obtiene neutrones rápidos según la reacción ${}^9\text{Be} (d,n) {}^{10}\text{B}$ cuando el haz de deuterones de 28MeV incide sobre el blanco de berilio. La corriente de

blanco del haz de deuterones es de 10 a 15 μ amp, siendo el flujo correspondiente 6×10^{13} deuterones/seg. (Pa 62). Los neutrones así obtenidos no son monoenergéticos: su espectro presenta un máximo en 12 MeV aproximadamente, mientras que el valor máximo de la energía es de 22 MeV (Pe 56).-

Si se trata de irradiaciones con neutrones rápidos se coloca la sustancia en un vasito de vidrio, que mediante una sonda se introduce en un tubo metálico, cuyo extremo cubierto de berilio recibe el haz de deuterones (fig. II.3.a y II.3.b).-

Las irradiaciones con neutrones térmicos fueron realizados colocando el vasito con la sustancia en una caja de parafina situada fuera de la cámara de aceleración del sincrociclotrón, cerca del blanco de berilio. (fig II.3.a) El espesor de las paredes de la caja de parafina era de 10 cm aproximadamente.-

Cada muestra, generalmente del orden de 0,5 g fue irradiada 30 ó 40 min. La dosis de radiación gamma recibida por las muestras irradiadas en el sincrociclotrón de la C.N.E.A. no ha sido medida, pero es permisible considerar despreciables los efectos de radiación, cuando se trata de irradiaciones neutrónicas realizadas en ciclotrón o con fuentes de Ra-Be. (Ro 53).-

En las experiencias de preirradiación la muestra irradiada en el reactor fue almacenada durante un

lapso suficientemente largo para asegurar que todos los radionucleídos formados desintegraran totalmente. Se comprobó la ausencia de actividad, y a continuación fue producida la reacción nuclear que interesaba estudiar.--

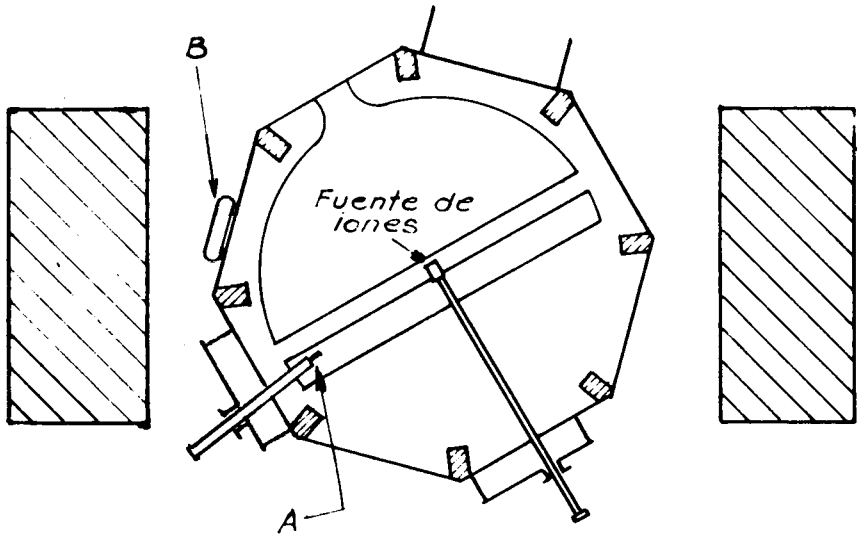


Fig. II. 3a Esquema de la ubicación del blanco en irradiaciones con neutrones rápidos y térmicos, en el sincrociclotrón de la C.N.E.A.-
A : Ubicación del dispositivo para irradiaciones con neutrones rápidos
B : Ubicación de la caja de parafina..

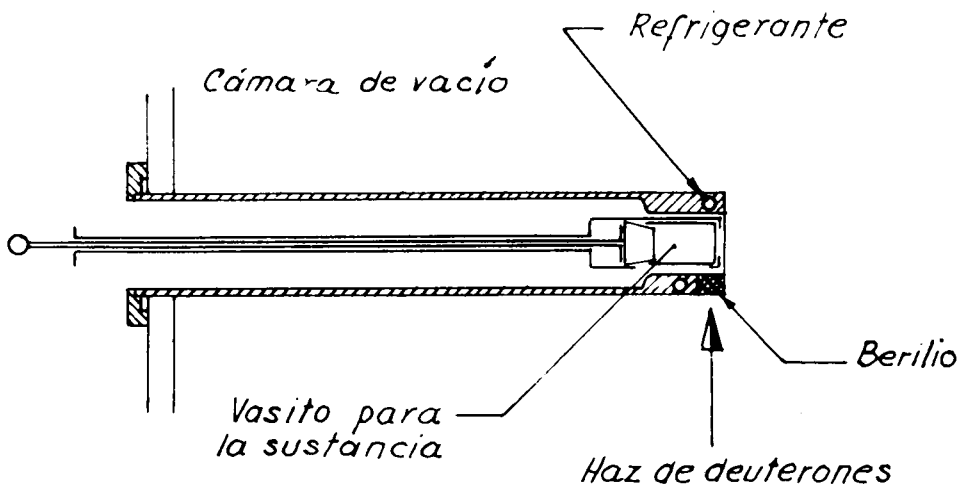


Fig. II 3.b - Dispositivo para irradiaciones con neutrones rápidos

II. 4. Separaciones químicas.

El número de átomos producidos en las transformaciones nucleares es muy pequeño. En las experiencias realizadas rara vez la actividad sobrepasa 10^6 d/min/g As, lo cual correspondería a unos 10^{-13} g de piroarseniato de magnesio. Evidentemente es imposible realizar operaciones químicas corrientes con cantidades que se encuentran muy por debajo del límite de lo detectable por los métodos analíticos clásicos. Es por éso que se recurre a técnicas que requieren el uso de portadores, sustancias que se agregan en cantidad ponderable conocida, y cuyo comportamiento frente a los reactivos utilizados en las separaciones químicas es similar al del elemento radiactivo formado. En todas las experiencias realizadas se utilizaron portadores isotópicos con el nucleído formado, en sus distintos estados de oxidación. Cuando el blanco irradiado es sólido debe ser disuelto en presencia de portadores, ya que la distribución del elemento radiactivo entre sus distintos estados de oxidación resulta diferente si los portadores se agregan una vez disuelta la sustancia (Ba 6a).--

El procedimiento utilizado para aislar el arsénico radiactivo producido por distintas transformaciones nucleares se fundamenta en los trabajos de Wilson y Dickinson (Wi 37), sobre intercambio de arsénico al estado tri y pentavalente.--

Para verificar que en las condiciones de trabajo utilizadas no hay intercambio entre ambos estados de oxidación del arsénico se realizó la siguiente experiencia. Al irradiar BrNa con neutrones rápidos por reacción (n, α) se obtiene ^{76}As , que es disuelto en presencia de portador arsénico trivalente. Se agrega ClH y se destila el tricloruro de arsénico formado, que contiene prácticamente todo el arsénico radiactivo producido. A continuación se agrega al destilado portador arsénico pentavalente, se precipita arseniato amónico magnésico, dejando precipitado y solución en contacto 6 a 7 horas. Transcurrido este tiempo, se separa el arseniato por filtración, y se comprueba que casi la totalidad de la actividad se halla en el filtrado, mientras que al precipitado corresponde menos del 2 %.-

a) Separación química y determinación de la distribución al estado de arsenito y arseniato de ^{76}As formado por reacción (n, α) en compuestos de arsénico.

En óxidos y sales de arsénico la captura de neutrones térmicos conduce por reacción (n, γ) a la formación casi exclusiva de ^{76}As . La muestra irradiada se disuelve, si es una sal de arsénico trivalente, en HONa 3 N que contiene portador As V, y si es un compuesto de arsénico pentavalente, en agua conteniendo portador As III. El compuesto utilizado como blanco

desempeña en cada caso también el papel de portador. En las experiencias realizadas para estudiar la influencia de las condiciones de disolución, el medio fué llevado con ClH, a pH 3 y pH 7, según se detalla en la tabla I.- Por otra parte el hidróxido de sodio sirve de portador de retención al sodio radiactivo (^{24}Na $t_{\frac{1}{2}}$: 15.4 hs), que se forma al irradiar sales sódicas de arsénico.-

En una parte alícuota de la solución obtenida se determina el arsénico total presente. El arsénico trivalente se oxida a pentavalente con agua de bromo, para precipitar todo el arsénico con mixtura magnesiiana en medio amoniacal, como arseniato amónico magnésico ($\text{AsO}_4\text{NH}_4\text{Mg}_2\text{CH}_2\text{O}$). Transcurridos un par de horas, para asegurar una precipitación cuantitativa, se filtra y se lava el precipitado con agua amoniacal. El precipitado se disuelve en ClH 6N y se vuelve a precipitar arseniato amónico magnésico, que se transforma en piroarseniato de magnesio ($\text{As}_2\text{O}_7\text{Mg}_2$) calcinando a 950°C hasta constancia de peso, en una mufla eléctrica. Se pesa el piroarseniato y se transfiere a una cápsula para su medición.-

Otra parte alícuota de la solución inicial se utiliza para determinar el arsénico presente como arsenito y arseniato. En primer término se precipita As V con mixtura magnesiiana, en medio amoniacal. Se filtra y el filtrado que contiene As III se oxida

con agua de bromo. El As III transformado en As V se precipita también con mixtura magnesiada. Ambos precipitados son filtrados, disueltos por separado y, reprecipitados, calcinados a 950°C y preparados para la medición.-

b) Separación química y determinación de la distribución al estado de arsenito y arseniato del ^{76}As formado por reacción (n,p) en compuestos de selenio.

Al irradiar compuestos de selenio se producen por reacción (n,p) los siguientes isótopos de arsénico: ^{76}As ($t_{1/2}$: 26.5 hs), ^{77}As ($t_{1/2}$: 38.7 hs), ^{78}As ($t_{1/2}$: 91 min), ^{80}As ($t_{1/2}$: 15,3 seg). Simultáneamente se forma por reacción (n, γ) y (n, α) diversos isótopos de selenio y germanio.-

Finalizada la irradiación se conserva la muestra en un desecador durante 5 a 6 horas, de modo que los nucleidos de período corto se desintegren totalmente. Los isótopos muy largos, como ser: ^{75}Se ($t_{1/2}$: 121 d) y ^{79}Se ($t_{1/2}$: 6.5×10^4 años), dada la magnitud de sus períodos de semidesintegración, se forman en muy pequeña proporción.-

La disolución se realiza en HONa 3 N, en presencia de portadores As III y AsV. Se controló el pH del medio en las experiencias efectuadas para estudiar la influencia de las condiciones de disolución. En fracciones alícuotas de esta solución se determina

el arsénico "total" presente, como asimismo el arsénico al estado de arsenito y arseniato, en la forma anteriormente descripta. La precipitación del arseniato amónico magnésico se efectúa en presencia de selenito y seleniato de sodio, que actúan como portadores de retención para los radionucleidos de selenio formados. El germanio que eventualmente también puede estar presente es complejado mediante el agregado de citrato de amonio.-

c) Separación química y determinación de la distribución al estado de arsenito y arseniato de ^{77}As formado por desintegración beta de ^{77}Ge en compuestos de germanio.

En compuestos de germanio la captura de neutrones térmicos conduce, por reacción (n, γ) a la formación de ^{75}Ge , ^{77}Ge y ^{78}Ge . Por desintegración beta del ^{77}Ge se produce ^{77}As , de modo que la muestra irradiada es guardada con esa finalidad aproximadamente 40 horas. Al mismo tiempo se asegura así la desintegración total de ^{75}Ge ($t_{1/2}$: 82 min) y ^{78}Ge ($t_{1/2}$: 36 min).-

La muestra se disuelve en $\text{HONa } 3\text{N}$, en presencia de portadores As III y As V, el germanio presente se compleja con citrato de amonio y se realiza la marcha química anteriormente detallada, determinando en partes alícuotas el arsénico presente como arsenito y arseniato, y como arsénico "total".-

II. 5. Mediciones

Los isótopos radiactivos de arsénico que se forman por irradiaciones neutrónicas en las condiciones anteriormente descritas son emisoras beta y gamma:

(St 58)

$${}^{76}_{\text{As}} \left\{ \begin{array}{l} \beta^- : 2.97 (51\%) \quad 2.41 (31\%) \quad 1.76 (16\%) \quad 0.36(3\%) \\ \gamma : 0.561 \quad 0.648 \quad 1.210 \quad 1.410 \quad 2.06 \end{array} \right.$$

$${}^{77}_{\text{As}} \left\{ \begin{array}{l} \beta^- : 0.679 (98\%) \\ \gamma : 0.086 \quad 0.160 \quad 0.245 \quad 0.525 \end{array} \right.$$

$${}^{78}_{\text{As}} \left\{ \begin{array}{l} \beta^- : 4.1 (70\%) \quad 1.4 (30\%) \\ \gamma : 0.615 \end{array} \right.$$

Para las finalidades de este trabajo resulta conveniente efectuar todas las mediciones con tubo contador Geiger-Müller, ya que se trata de determinar la actividad de emisores beta bastante energéticos.-

El equipo de conteo comprendía un tubo Geiger-Müller TGC2 con ventana de mica, de aproximadamente 2 mg/cm^2 de espesor, alojado dentro de un castillete de plomo diseñado en la C.N.E.A., y equipo electrónico asociado, tipo convencional, construido en los laboratorios de Electrónica de la C.N.E.A.-

Se determinó el máximo de actividad medible sin cometer error por coincidencia, por el método de las fuentes proporcionales. Para ello se utilizó una fuente de ${}^{128}\text{I}$ ($t_{1/2}$: 25 min), obtenido irradiando io-

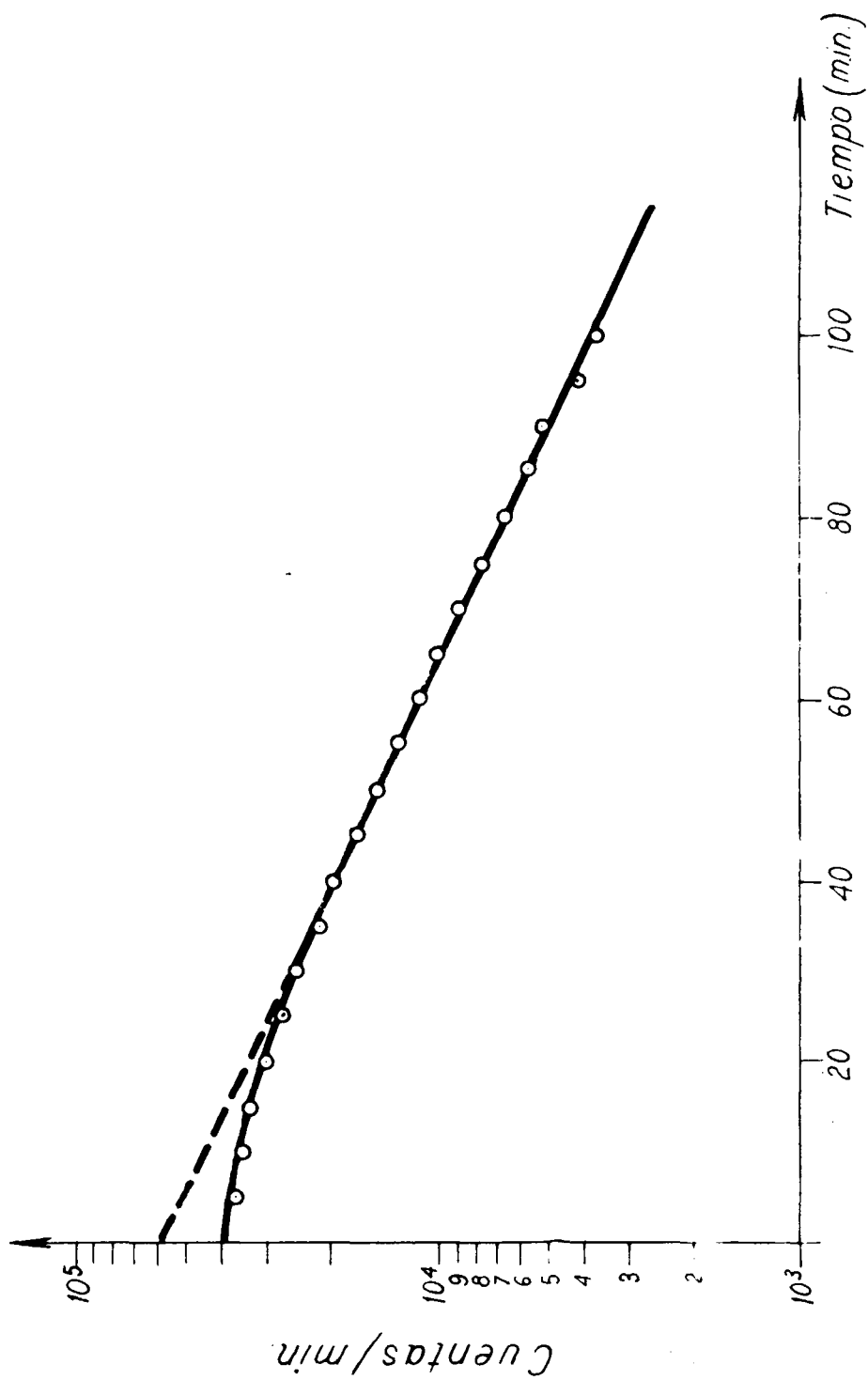
do natural con neutrones térmicos en el sincrociclotrón de la C.N.E.A.. Midiendo la actividad en función del tiempo durante varios períodos, se comprobó que es posible medir actividades hasta de 25000 cuentas/min, sin error por coincidencia. (fig II.5.a) Dado que las actividades de las muestras de arsénico medidas rara vez excedieron 10^4 cuentas/min, no fué necesario introducir correcciones.-

El arsénico radiactivo, bajo forma de piroarseniató, fue medido en condiciones de geometría standard, colocado en platillos de aluminio de 2 cm de diámetro. Se pesaba siempre la misma cantidad de sustancia, asegurando así para todas las muestras igual peso por cm^2 . Por éso no fue necesario efectuar correcciones por autoabsorción de las partículas beta, por retrodispersión y por variaciones de geometría.-

Dentro de los límites experimentales de error la suma de las actividades halladas en la fracción arsenito y arseniato coincide con la actividad de todo el arsénico presente en la muestra, determinado en la fracción correspondiente.-

El error standard de las mediciones fue por lo general del 2 a 3 %. Se puede estimar que el error standard total de los datos nunca sobrepasa el 5%.-

Fig. II. 5. a. - Curva de desintegración de una fuente de ^{128}I .



II. 6. Pureza radioquímica

Se asegura que la actividad medida, bajo forma de piroarseniato, corresponde exclusivamente a ^{76}As ó ^{77}As , controlando la curva de desintegración de algunas muestras tipo en cada caso. (fig II.6.a y II.6.b). Los valores obtenidos: 26-27 hs para ^{76}As y 38-40 hs para ^{77}As , concuerdan dentro de los límites experimentales de error con los valores indicados en tablas para los períodos de semidesintegración del ^{76}As ($t_{\frac{1}{2}}$: 26.5 hs) y ^{77}As ($t_{\frac{1}{2}}$: 38.7 hs).-(St 58).-

Se elimina la posibilidad de medir ^{77}As en las muestras que contienen ^{76}As , absorbiendo su radiación beta poco energética (0.679 MeV) con una chapa de aluminio, de 300 mg/cm² de espesor, colocada entre el tubo contador y la muestra.-

En las condiciones de irradiación descriptas los demás nucleídos radiactivos de arsénico, selenio y germanio formados son de períodos cortos, de modo que se desintegran totalmente durante las 8-10 horas que transcurren desde el fin de irradiación hasta la medición del arsénico aislado.

Otras actividades (galio, zinc) que eventualmente se formarían son eliminadas mediante la marcha de separación química.-

Fig. II. 6 a. - Curva de desintegración de ^{76}As .

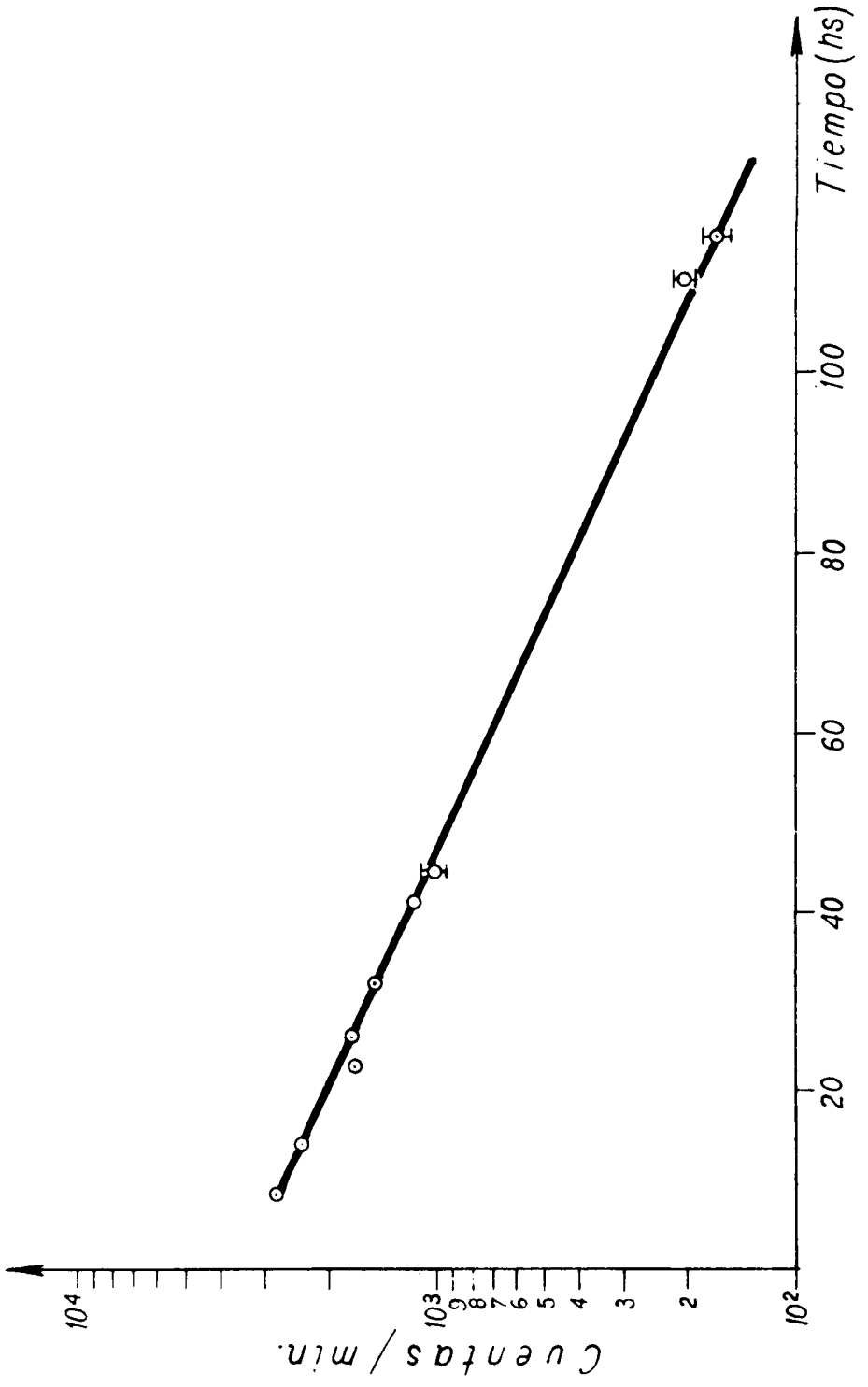
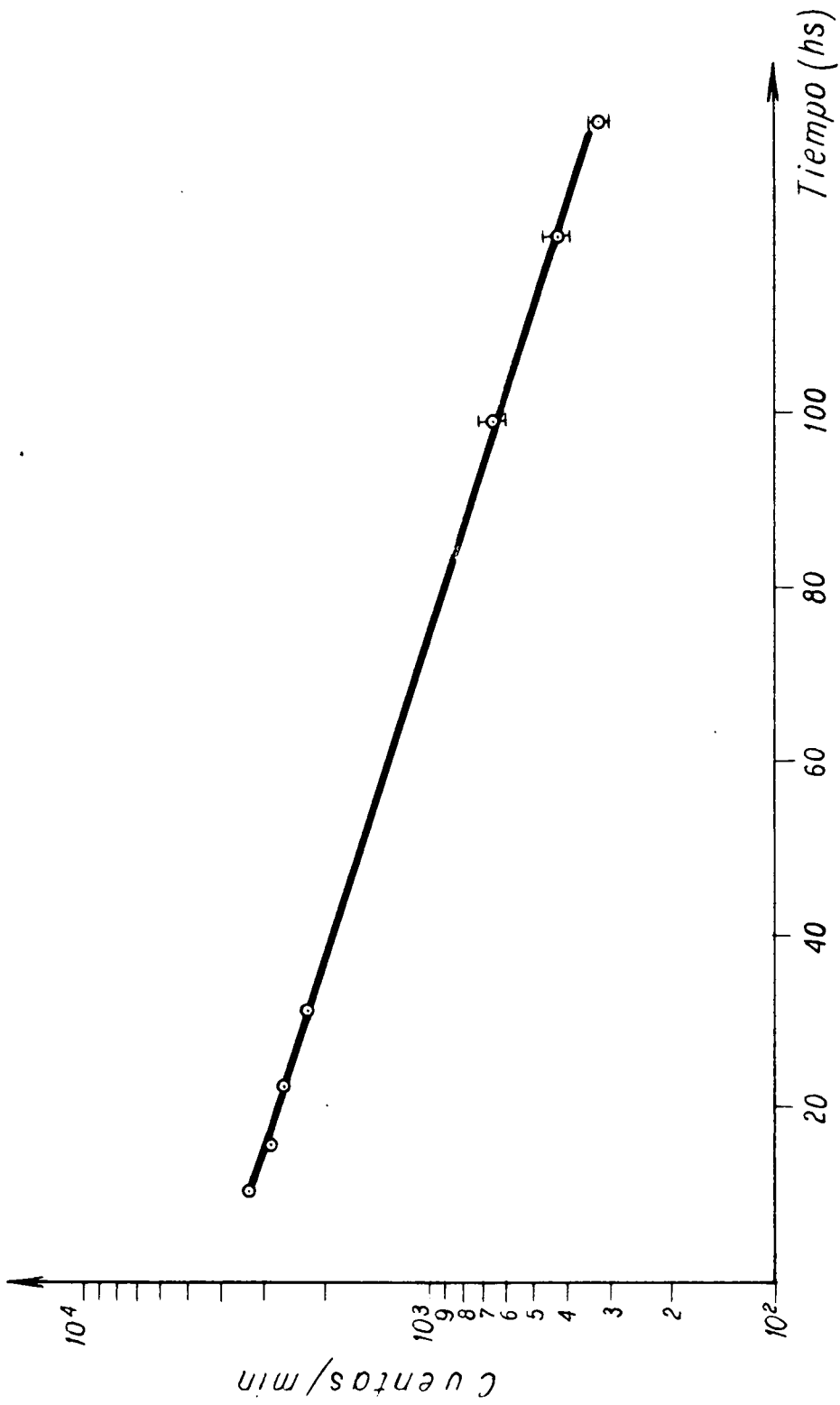


Fig. II. 6. b. - Curva de desintegración de ^{77}As .



Capítulo III

RESULTADOS Y DISCUSION

II.1. Resultados experimentales

La tabla I muestra los resultados experimentales de una serie de experiencias realizadas con el fin de determinar si variaciones en las condiciones de disolución de la muestra irradiada tienen influencia sobre la distribución del arsénico radiactivo al estado de arsenito y arseniato. La influencia de las condiciones experimentales de disolución podría proporcionar una idea acerca del modo en que reaccionan, en el momento de la disolución del material irradiado, las especies intermedias. Se supone que estos compuestos intermedios, en caso de formarse, permanecen estables mientras están atrapados en la red cristalina del sólido y al ser disuelto éste, adquieren su estado químico final por alguna reacción con el solvente utilizado.-

Los resultados de la tabla I confirman que las condiciones de disolución, en particular el pH de la solución, no afectan en forma apreciable la distribución del arsénico radiactivo en sus dos estados de oxidación, formado por reacciones (n, γ) y (n, p) en los compuestos de arsénico y selenio estudiados.-

TABLA I

Influencia de las condiciones de disolución sobre la distribución de ^{76}As formado por reacción (n, γ) en $\text{AsO}_4\text{HNa}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y por (n, p) en SeO_2 .

sistema en el cual se forma ^{76}As	condiciones de disolución de la muestra irradiada	As V %	As III %
$\text{AsO}_4\text{HNa}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ irradiado 30 min sincrociclotrón	Agua con portador As III pH ~ 3	70 75	18 20
idem	agua con portador As III pH 7	71 73	20 23
SeO_2 irradiado 30 min sincrociclotrón	Agua con portadores As V y As III pH 7	25 22	71 77
idem	agua con portadores As V y As III pH ~ 12	24 20	73 76

En las tablas II.a, II.b y II.c están consignados los resultados de las experiencias realizadas para estudiar la influencia de las condiciones de irradiación en algunos compuestos de arsénico: arseniato disódico heptahidratado ($\text{AsO}_4\text{HNa}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), arseniato disódico anhidro (AsO_4HNa_2), pentóxido de arsénico (As_2O_5) y trióxido de arsénico (As_2O_3). Hasta el presente, en estos compuestos no se habían realizado experiencias de recocido por postirradiación. De ahí que resulta interesante demostrar que los átomos radiactivos de arsénico se comportan en forma similar a otros elementos estudiados.-

Los resultados consignados demuestran que la distribución del arsénico radiactivo al estado de arsénito y arseniato es considerablemente afectada por la dosis de radiación gamma recibida durante la reacción nuclear por el arseniato de sodio y el pentóxido de arsénico, mientras que no se observa el mismo efecto en el trióxido de arsénico. Las muestras irradiadas en el reactor RAL estuvieron sometidas a dosis que variaron entre 10^4 y 10^5 rad, según se detalla en las tablas correspondientes. La estimación de las dosis se hizo por cálculo, en base al flujo de neutrones en el reactor, no por medición directa. Se puede concluir que dentro de las condiciones y errores experimentales de trabajo, el rendimiento de arsénico al estado pentavalente es incre-

TABLA II.a.

Influencia de las condiciones de irradiación sobre la distribución de ^{76}As formado por reacción (n, γ) en $\text{AsO}_4\text{Na}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

condiciones de irradiación	As V %	As III %
20 horas en RA1 4×10^{11} n/cm ² .seg Dosis γ : 3.6×10^6 rad.	88 88 86 90 Pr: 88	10 10 11 9 Pr: 10
10 horas en RA1 4×10^{11} n/cm ² .seg. Dosis γ : 1.8×10^6 rad.	92 88 86 83 Pr: 87.2	7 10 14 11 Pr: 10.5
1 hora en RA1 4×10^{11} n/cm ² .seg. Dosis γ : 1.8×10^5 rad.	91 88 87 86 Pr: 88	8 12 12 14 Pr: 11.5
30 min en sincrociclotrón Dosis γ : menor	70 74 70 73 Pr: 71.7	28 22 20 25 Pr: 23.7

TABLA II.b.

Influencia de las condiciones de irradiación sobre la distribución de ^{76}As formado por reacción (n, γ) en $\text{AsO}_4\text{Na}_2\text{H}$.

condiciones de irradiación	As V %	As III %
20 horas en RA1 4×10^{11} n/cm ² .seg Dosis γ : 3.6×10^6 rad.	82 86 88 89 Pr: 86.2	14 10 12 13 Pr: 12.2
30 min en sincrociclotrón Dosis γ : menor	55 51 58 58 Pr: 55.5	47 46 42 45 Pr: 45
3 min reactor 2×10^{12} n/cm ² .seg	56 (Ka 59)	43 (Ka 59)
2 horas neutrones térmicos	57 (Sü 48)	43 (Sü 48)

TABLA II.c.

Influencia de las condiciones de irradiación sobre la distribución de ^{76}As formado por reacción (n, γ) en óxidos de arsénico.

sistema en el cual se forma ^{76}As	Condiciones de irradiación	As V %	As III %
As_2O_5	10 horas RA1	65	35
	4×10^{11} n/cm ² .seg Dosis γ : 1.8×10^6 rad	64 66 61 Pr: 64	35 33 38 Pr: 35.2
idem	3 min en reactor 2×10^{12} n/cm ² .seg	47 (Ka 59)	52 (Ka 59)
As_2O_3	10 horas RA1	2	96
	4×10^{11} n/cm ² .seg Dosis γ : 1.8×10^6 rad	2 4 2 Pr: 2.5	98 98 97 Pr: 97.2
idem	5 min RA1 4×10^{11} n/cm ² .seg Dosis γ : 1.5×10^4 rad	2 3 Pr: 2.5	97 97 Pr: 97
idem	30 min en sincrociclotrón Dosis γ : menor	6 (Ba 61a)	92 (Ba 61a)

mentado significativamente cuando los compuestos de arsénico pentavalente han recibido fuertes dosis de radiación gamma. Es importante recalcar que la proporción de arsénico radiactivo que se encuentra en el estado máximo de valencia después de haber tenido lugar la reacción nuclear irradiando arseniato hidratado, es apreciablemente mayor que el obtenido con el arseniato anhidro, independientemente de las dosis recibidas.-

En la tabla III están indicados algunos resultados de las experiencias efectuadas con compuestos de arsénico, selenio y germanio que fueron irradiados previamente en el reactor RA 1, recibiendo por consiguiente considerables dosis de radiación gamma, antes de producirse la reacción nuclear. Se consig^unan además los resultados de las experienci^uas realizadas con los mismos compuestos sin ser sometidos a una irradiación previa. Los resultados correspondientes a la distribución del arsénico radiactivo en los óxidos de selenio y germanio sin tratamiento previo, son similares a los obtenidos por Baró y Aten (Ba 61a). Pareciera que en la distribución del arsénico entre sus dos estados de valencia no tiene influencia considerable ni la preirradiación, ni la energía involucrada en el proceso nuclear, siendo en cambio un factor decisivo la naturaleza del medio en

TABLA III

Influencia del pretratamiento sobre la distribución del ^{76}As formado por reacción (n, γ) en AsO_4HNa_2 , SeO_2 y GeO_2

sistema en el cual se forma ^{76}As	condiciones de a) preirradiación b) irradiación	As V %	As III %
AsO_4HNa_2	a) 20 horas en RAL	62	46
	b) 30 min en sincrociclotrón	62	42
idem	b) 30 min en sincrociclotrón	58	42
		58	45
SeO_2	a) 20 horas en RAL	23	76
	b) 30 min en sincrociclotrón	18	80
idem	b) 30 min en sincrociclotrón	22	82
		24 (Ba 61a)	74 (Ba 61a)
GeO_2	a) 20 horas en RAL	24	74
	b) 30 min en sincrociclotrón	30	68
idem	b) 30 min en sincrociclotrón	26	71
		28 (Ba 61a)	66 (Ba 61a)
AsO_4HNa_2 cristales grandes	b) 30 min en sincrociclotrón	60	31
		55	44
idem finamente pulverizado	b) 30 min en sincrociclotrón	60	28
		65	37

el cual se forma.-

En la tabla III se incluyen también los resultados de las experiencias realizadas para observar los efectos de un pretratamiento mecánico. Se compara la distribución del arsénico radiactivo formado en arseniato anhidro finamente pulverizado, con la que se obtiene al irradiar cristales relativamente grandes de la misma sustancia.-

III. 2. Discusión general

Hay evidencia experimental (Ma 59a) que en algunos cromatos, la retención es influenciada por la existencia de defectos en el cristal del material irradiado, defectos que luego se proyectarían sobre los resultados obtenidos en las experiencias de recocido (calentamiento y post-irradiación). Aparentemente se encontró que, por lo menos en cromatos de litio y sodio, hay una cierta relación entre los defectos del cristal y el comportamiento de los fragmentos de retroceso formados como consecuencia de la transformación nuclear.-

Resulta por consiguiente interesante investigar si se observa algo semejante en otros compuestos, estudiando para ello sales de arsénico, con la finalidad de ver si los átomos de arsénico radiactivos formados están influenciados por la existencia de defectos producidos en el cristal por irradiación con neutrones o rayos gamma antes de tener lugar la reacción nuclear, o bien comparar muestras de cristales grandes con muestras finamente pulverizadas.-

El objetivo principal de este trabajo ha sido establecer si en compuestos de arsénico, selenio y germanio, el pretratamiento de la sustancia y las condiciones de irradiación tienen una marcada influencia o no, sobre el estado de oxidación final de los átomos radiac

tivos de arsénico, formados por reacción (n, γ) , (n, p) y desintegración beta, respectivamente.-

De las experiencias realizadas, se desprende que la distribución de los átomos radiactivos de arsénico formados por las reacciones estudiadas no es influenciada en grado apreciable por el pH de la solución utilizada para disolver el material irradiado. Estos resultados confirman (Ba 61a) que la mayoría de los átomos radiactivos de arsénico adquieren su estado químico final dentro de la red cristalina del compuesto irradiado, inmediatamente después de haber tenido lugar la reacción nuclear, o en un lapso muy breve después que el fragmento de retroceso ha perdido su energía cinética.-

Las condiciones de irradiación, en particular la dosis gamma recibida, simultánea ó inmediatamente después de la reacción nuclear, tienen marcada influencia sobre la distribución del arsénico radiactivo formado en arseniatos y pentóxido de arsénico, no notándose esos efectos en irradiaciones del trióxido de arsénico, dentro de los límites experimentales de error. Estos efectos eran de esperarse, ya que en otros sistemas similares también se han observado efectos de recocido por irradiación.-

La influencia de las moléculas de agua de cristali

zación presentes en el compuesto irradiado, que se manifiesta en el aumento del rendimiento del arsénico radiactivo al estado pentavalente, indica que el agua de cristalización actúa como agente oxidante.-

Resulta difícil concluir, en base a los resultados expuestos, que efecto tiene el pretratamiento por irradiación y el pretratamiento mecánico de la muestra a irradiar sobre el comportamiento de los átomos producidos por transformaciones nucleares en los compuestos estudiados en este trabajo. Aparentemente la distribución del arsénico radiactivo al estado tri y pentavalente no es afectada por la existencia de defectos producidos en los cristales, mediante los dos tipos de pretratamiento mencionados. A fin de revelar algún efecto sobre la distribución, que sea difícilmente detectable en las condiciones experimentales de trabajo, se podría intentar hacerlo, magnificándolo por recocido térmico de la sustancia irradiada, tal como ocurre en el caso de los cromatos de litio y sodio anteriormente mencionados. (Ma 59a).-

Aparentemente en los compuestos de arsénico, selenio y germanio estudiados en este trabajo, los defectos producidos en los cristales no desempeñan un papel demasiado importante sobre el estado de oxidación final de los átomos radiactivos de arsénico formados, mientras que es decisiva la composición química del compuesto original.-

RESUMEN

El objetivo de este trabajo fué estudiar la influencia de las condiciones de disolución, de irradiación y de distintos pretratamientos sobre la distribución al estado de arsenito y arseniato del arsénico radiactivo formado por reacciones nucleares en compuestos inorgánicos de arsénico, selenio y germanio.

El arsénico radiactivo fué producido por las siguientes reacciones nucleares: $^{75}\text{As} (n, \alpha) ^{76}\text{As}$; $^{76}\text{Se} (n, p) ^{76}\text{As}$; $^{76}\text{Ge} (n, \gamma) ^{77}\text{Ge} \xrightarrow{\beta^-} ^{77}\text{As}$. Como blanco fueron utilizados arseniato disódico heptahidratado, arseniato disódico anhidro, pentóxido de arsénico, trióxido de arsénico, dióxido de selenio y dióxido de germanio. Las irradiaciones ^{fueron realizadas} con neutrones térmicos en el reactor RA 1 y con neutrones rápidos y térmicos en el sincrociclotrón de la C.N.E.A.-.-

La separación química consistió en la disolución de la muestra irradiada en presencia de portadores As III y As V, precipitación del arsénico pentavalente con mixtura magnesiana en medio amoniacal; oxidación del arsénico trivalente con agua de bromo y su ulterior precipitación, también como arseniato amónico magnésico. Ambos precipitados fueron transformados en piroarseniato por calcinación, pesados y medidos. Las mediciones de ^{76}As y ^{77}As fueron efectuadas con tubo Geiger Müller de ventana, en condiciones de geometría

standard.-

De los resultados experimentales se puede deducir que la distribución del arsénico radiactivo al estado tri y pentavalente en los compuestos estudiados, no es afectado en grado apreciable por las condiciones de disolución, en particular el pH del medio. En cambio, las condiciones de irradiación ejercen una influencia notable, lo mismo que el agua de cristalización, por cuya acción oxidante aumenta el rendimiento del arsénico pentavalente. El pretratamiento de la sustancia, tanto por irradiación como por molienda de los cristales, no parece introducir variaciones en la distribución.-

En el primer capítulo se revisan las distintas teorías propuestas para interpretar los procesos Szilard-Chalmers y se da una breve reseña de los trabajos realizados hasta el presente en algunos sistemas inorgánicos.-

BIBLIOGRAFIA

- Al 58 F.Alsina Fuertes and O.M.Gamba, Second Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, p. 1584 (1958)
- At 42 A.H.W.Aten Jr., Rec. 61, 467 (1942)
- At 47 A.H.W.Aten Jr., Phys. Rev. 71, 641 (1947)
- At 50 A.H.W.Aten Jr., and J.M.B. van Berkum, J.Am. Chem.Soc. 72, 3273 (1950)
- At 52 A.H.W.Aten Jr., H.van der Straaten and P.C. Riesebos, Science 115, 267 (1952)
- At 57 A.H.W.Aten Jr., G.K.Koch, G.A.Wesselink and A.M.de Roos, J.Am.Chem.Soc. 79, 63 (1957)
- At 59 A.H.W.Aten Jr., Conference on Recoil Effects Due to Neutron Irradiation, Louvain (1959)
- Ba 51 J.W.Barnes, W.H.Burges and J.A.Miskel, Radioactivity Applied to Chemistry, Wahl and Booner (1951) p 244
- Ba 53 G.A.Bartholomew and B.B.Kinsey, Can.J.Phys. 31 1025 (1953)
- Ba 61a G.B.Baró and A.H.W.Aten Jr., Chemical Effects of Nuclear Transformations Vol II, p. 233, I. A.E.A., Vienna (1961)
- Ba 61b G.B.Baró, Tesis Univ. Bs.As. (1961)
- Bo 57 J.R.Bolton and K.McCallum, Can.J.Chem. 35, 761 (1957)

- Bo 59a J.R.Bolton and K.McCallum, Nature 184, Suppl.
22,1717 (1959)
- Bo 52 G.E.Boyd,J.W.Cobble and S.Wexler, J.Am.Chem.
Soc. 74, 237 (1952)
- Bo 59b G.E.Boyd and J.W.Cobble, J.Phys.Chem. 63,919
(1959)
- Bu 54 S.B.Burson, W.C.Jordan and J.M.Le Blanc, Phys.
Rev. 96, 1955 (1954)
- Ca 55 T.A.Carlson and W.S.Koski, J.Chem.Phys. 23,
1596 (1955)
- Ca 59 J.G.Campbell, J.Chim.Phys. 480 (1959)
665 (1959)
- Cl 52 R.E.Cleary, W.H.Hamill and R.R.Williams Jr.,
J.Am.Chem.Soc. 74, 4675. (1952)
- Co 57 P.K.Conn and R.E.Hein, J.Am.Chem.Soc. 79, 60
(1957)
- Ch 52 R.S.H.Chiang and J.E.Willard, J.Am.Chem.Soc.
74, 6213 (1952).
- Ch 53 J.C.W.Chien and J.E.Willard, J.Am.Chem.Soc.
75, 6160 (1953)
- Ch 57 J.W.Chien and J.E.Willard, J.Am.Chem.Soc. 79,
4872 (1957)
- De 39 D.C.De Vault and W.F.Libby, Phys.Rev. 55, 322
(1939)

- Fi 52 J.G.A.Fiskell, W.A.Lelong and W.F.Oliver, Can.
J.Chem. 30, 9 (1952)
- Fr 62 R.Frère, Bull.Class.Sci.Acad.Roy.Belg. 48, 296
(1962)
- Go 51 S.Goldhaber, R.S.H.Chiang and J.E.Willard, J.
Am.Chem.Soc. 73, 2271 (1951)
- Go 52 S.Goldhaber and J.E.Willard, J.Am.Chem.Soc.
74, 318 (1952)
- Go 57 A.A.Gordus and J.E.Willard, J.Am.Chem.Soc.
79, 4609 (1957)
- Gr 49 J.H.Green and A.G.Maddock, Nature 164, 788
(1949)
- Ha 54 G.Harbottle, J.Chem.Phys. 22, 1083 (1954)
- Ha 57 M.Haïssinsky, La Chimie Nucléaire et ses
Applications (1957)
- Ha 58a G.Harbottle and A.G.Maddock, J.Inorg & Nucl.
Chem. 5, 249 (1958)
- Ha 58b G.Harbottle and N.Sutin, J.Phys.Chem. 62, 1344
(1958)
- Ha 59 G.Harbottle and N.Sutin, Advances in Inorganic
Chemistry and Radiochemistry, I, 267 (1959)
- Ha 60 G.Harbottle, J.Am.Chem.Soc. 82, 805 (1960)
- Ja 58 J.Jach and G.Harbottle, Trans.Far.Soc. 54, 520

(1958)

- Ka 59 H.Kawahara and G.Harbottle, J. Inorg. & Nucl. Chem. 9, 240 (1959)
- Le 52 G.Leverry and J.E.Willard, J.Am.Chem.Soc. 74, 6161 (1952)
- Li 40 W.F.Libby, J.Am.Chem.Soc. 62, 1930 (1940)
- Li 41 W.F.Libby, Science 93, 283 (1941)
- Li 47 W.F.Libby, J.Am.Chem.Soc. 69, 2523 (1947)
- Li 58 L.Lindner, Tesis Univ.Amsterdam (1953)
- Li **69** L.Lindner and G.Harbottle, Chemical Effects of Nuclear Transformations, Vol I p.485 I.A.E.A. Vienna (1961)
- Lu 39 C.Lu and S.Sugden, J.Chem.Soc. 1939, 1273
- Ma 52 J.L.Magee and E.F.Gurnee, J.Chem.Phys. 20, 894 (1952)
- Ma 56 A.G.Maddock and M.M.de Maine, Can.J.Chem. 34, 275 (1956)
- Ma 57 M.M.de Maine, A.G.Maddock and L.Tanghol, Disc. Far.Soc. 23, 211 (1957)
- Ma 59a A.G.Maddock and J.I.Vargas, Nature 184, Suppl. 25, 1931 (1959)
- Ma 59b R.A.Mackenzie and K.J.MacCallum, Can.J.Chem. 37, 993 (1959)
- Ma 60 A.G.Maddock and H.Müller, Trans.Far.Soc. 56,

509 (1960)

Mi 50a J.M.Miller, J.W.Gryder and R.W.Dodson, J.Chem.
Phys. 18, 579 (1950)

Mi 50b J.M.Miller and R.W.Dodson, J.Chem.Phys. 18,
865 (1950)

Mü 51 H.Müller and E.Broda, Monatsch.Chemie 82, 48
(1951)

Ne 58 D.H.Nelson and K.J.McCallum, Can.J.Chem. 36,
979 (1958)

Pa 62 M.C.Palcos, R.Radicella y J.Rodríguez, Publ.
Int. C.N.E.A., Inf. N° 68 (1962)

Pe 56 E.Pérez Ferreira y J.Roederer, Publ.Int.C.N.E.
A., (1956)

Ro 53 F.S.Rowland and W.F.Libby, J.Chem.Phys. 21,
~~149~~5 (1953)

Sa 61 T.R.Sato and H.H.Strain, Chemical Effects of
Nuclear Transformations, Vol I, p.503 I.A.E.A.
Vienna (1961)

Sa 62 N.Saito and I.Tonita, Bull.Chem.Soc.Jap. 35,
1127 (1962)

Se 56 F.Seitz and J.S.Koehler, Solid State Physics,
Vol II p.305 (1956)

Se 57 P.A.Sellers, T.R.Sato and H.H.Strain, J.Inorg

- & Nucl.Chem. 5, 31 (1957)
- St 58 D.Strominger, J.M.Hollander and G.T.Seaborg,
Rev. Mod. Phys, 30, N° 2, Part II (1958)
- Su 39 H.Z.Suess, Electrochem 45, 647 (1939)
- Su 48 P.Süe, J.Chim.Phys. 45, 177 (1948)
- Sz 34 L.Szilard and T.A.Chalmers, Nature 134, 462
(1934)
- Vl 61 M.Viačković and A.H.W.Aten Jr., Chemical
Effects of Nuclear Transformations, Vol I, p.
551 I.A.E.A. Vienna (1961)
- Wa 55 K.Way, R.W.King, C.L.McGinnis and R. van Lies
hout A.E.C.Rep TID-5300 (1955)
- We 52 S.Wexler and T.H.Davies, J.Chem.Phys. 20, 1688
(1952)
- Wi 37 J.N.Wilson and R.G.Dickinson, J.Am.Chem.Soc.
59, 1385 (1937)
- Wi 48 R.R.Williams, J.Phys. and Coll.Chem..52, 603
(1948)
- Wl 53 J.E.Willard, Ann.Rev.Nucl.Sc. 3, 193 (1953)
- Ya 56 P.E.Yankwich, Can.J.Chem. 34, 301 (1956).-

