

BIBLIOGRAFIA

1. J. Sherman, *Spectrochim. Acta* 7, (1955).
2. R.T. Mainardi, M. Rubio y J. Meda, *X-Ray Spectrom.*, 11, 2 (1982).
3. R. Rousseau y F. Claisse, *X-Ray Spectrom.*, 3, 31 (1974).
4. S. D. Rasberry y K.F.J. Heinrich, *Anal. Chem.*, 46, 81 (1974).

Recibido: Mayo 1983

Aceptado: Setiembre 1983

COMPORTAMIENTO DEL ATOMO DE RETROCESO EN COMPLEJOS ANIONICOS, CATIONICOS Y DOBLES DE COBALTO

C. Di Risio y R.O. Marqués

Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física; Facultad de Ciencias Exactas, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, Pabellón II - 1428 Buenos Aires, Argentina.

SUMMARY

In this paper thermal annealing of damages caused by (n, γ) reaction in solid phase cobalt complexes has been studied.

This study is based on the annealing of cationic and anionic sites for $cis-[Co(en)_2(NO_2)_2][CoEDTA] \cdot 3H_2O$, in comparison with the behaviour of simple complexes like $cis-[Co(en)_2(NO_2)_2]Cl$ and $[CoEDTA]_2 \cdot Ba \cdot 4H_2O$ ($en = \text{etilendiamin}$).

Competition by annealing and chemical decomposition processes is analyzed for different crystalline systems.

The separation of the different chemical species was carried out by paper electrophoresis.

Using isothermal annealing analysis data, speed constants for each reaction are obtained.

RESUMEN

En el presente trabajo se ha estudiado el recocido térmico de los daños ocasionados por la reacción (n, γ) en complejos de Cobalto, en fase sólida.

Se basa en un estudio del recocido en sitios catiónicos y aniónicos para el compuesto $cis-[Co(en)_2(NO_2)_2][CoEDTA] \cdot 3H_2O$, comparado con el comportamiento de los complejos simples $cis-[Co(en)_2(NO_2)_2]Cl$ y $[CoEDTA]_2 \cdot Ba \cdot 4H_2O$; ($en = \text{etilendiamina}$).

Se analiza también la competencia entre el proceso de recocido y el de descomposición térmica, para los diferentes sistemas cristalinos.

La separación de las distintas especies químicas obtenidas, se llevó a cabo mediante la técnica de electroforesis en papel.

A partir de los análisis de recocido isotérmico, se obtienen valores para las constantes de velocidad de las reacciones correspondientes.

Los efectos de transformaciones nucleares en complejos de metales de transición han sido ampliamente estudiados.

En particular, diversos autores han investigado el recocido térmico de átomos que sufren retroceso Szilard-Chalmers, en complejos de la especie Co (III) (1-5).

Fue estudiado el efecto producido en complejos simples y dobles, sobre la base del modelo que interpreta las reacciones de recocido como aquellas de intercambio isotópico en estado sólido (6-9).

Si bien ha sido demostrado que la especie de retroceso es predominantemente radio Co^{+2} , resulta de interés estudiar todas las otras posibles especies presentes luego de la irradiación neutrónica, en particular comparando las probabilidades de recocido en sitios catiónicos y aniónicos de un complejo doble, con los resultados del mismo proceso para los complejos simples.

Con este criterio, y tratando de minimizar las alteraciones sobre el sistema producidas por los métodos de análisis, en el presente trabajo se ha llevado a cabo el estudio comparado del recocido térmico para el complejo $\text{cis}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2][\text{CoEDTA}].3\text{H}_2\text{O}$, y los complejos simples $\text{cis}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ y $[\text{CoEDTA}]_2\text{Ba}.4\text{H}_2\text{O}$, tratando además de evaluar otros fenómenos, inducidos como consecuencia de los daños ocasionados por la reacción $^{59}\text{Co}(n, \gamma)^{60}\text{Co}$.

PARTE EXPERIMENTAL

Síntesis e identificación de los compuestos:

Los complejos de Cobalto fueron sintetizados y purificados de acuerdo a los Métodos descritos en la literatura (10).

La identificación y el control de pureza de los mismos se llevó a cabo por métodos espectroscópicos (IR, UV, Visible), tomándose como criterio que los espectros correspondientes a dos purificaciones consecutivas fueran coincidentes.

Además, para estudiar la estabilidad térmica de los compuestos no irradiados, se procedió a realizar un análisis termogravimétrico, con el objeto de elegir temperaturas de recocido a las cuales no se verifique una descomposición del material original; por otra parte los datos obtenidos permiten sacar conclusiones sobre el comportamiento luego de la irradiación.

Para el complejo $[\text{CoEDTA}]_2\text{Ba}.4\text{H}_2\text{O}$, se aprecia una variación a 115 °C (debido a la pérdida de agua), luego una descomposición parcial a 220 °C y finalmente una descomposición total a 370 °C.

En el caso del complejo $\text{cis}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$, éste resulta estable hasta los 210 °C; y se verifica que el complejo doble, sólo se descompone a los 250 °C.

Estos resultados demuestran que a las temperaturas que se ensayaron para el recocido térmico (la mayor fue de 160 °C) los compuestos, en su estado original, resultan estables.

Irradiación:

Las muestras fueron irradiadas en el reactor nuclear RA-3 (CNEA), bajo las siguientes condiciones: flujo neutrónico entre $1,5$ y $2,0 \cdot 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$; temperatura en el sitio de irradiación 60 °C; dosis gamma 20 Mrad h^{-1} .

Con respecto al tiempo de irradiación, se efectuaron distintos ensayos para verificar la variación de comportamiento frente al recocido, según la duración del proceso.

Así se varió este parámetro, y se obtuvieron datos para 96 hs, 8 hs, 30 min y 10 min (manteniéndose constantes las otras condiciones).

Si bien los resultados obtenidos se detallarán posteriormente, es importante destacar que por este procedimiento se puede verificar que ocurre un recocido durante la irradiación (por efectos tanto de la temperatura como de la dosis gamma y neutrónica recibida), y que, por lo tanto, el alcance del posterior recocido térmico será más apreciable cuanto menor sea el tiempo de irradiación.

Separación y evaluación de las especies presentes:

Dado que el objeto del trabajo es poder determinar las distintas especies producto del recocido, y tendiendo a afectar lo menos posible las identidades químicas formadas, la separación se efectuó según la técnica de electroforesis a baja tensión, en tiras de papel Whatman 3 MM, de 2×20 cm. Los voltajes utilizados variaron de 400 a 800 Volts, según el caso, y la corriente promedio fue de 15 mA.

Luego de probar con diferentes sistemas, fueron elegidos dos electrolitos distintos: el sistema Acido Acético/Acetato de Sodio 0,05 M (según el procedimiento sugerido por MAKI (11)).

Las muestras sólidas fueron disueltas en el electrolito correspondiente inmediatamente antes de las corridas.

Para evaluar cuantitativamente las especies, se procedió a cortar las tiras en porciones de 0,5 cm de ancho, en las que posteriormente fue medida la actividad con un detector de centelleo de NaI(Tl), de $3 \times 3''$.

A fin de minimizar las fluctuaciones estadísticas y obtener un mayor conteo, se trabajó con un nivel de base del discriminador de 100 KeV, procedimiento justificable dada la pureza radioisotópica-comprobada de los compuestos irradiados.

Una vez construido el histograma correspondiente, de allí se obtuvo los valores porcentuales para cada una de las especies. Este valor porcentual, en los casos en que se trate de una especie original, es definido como R (retención).

RESULTADOS Y DISCUSION

$[\text{CoEDTA}]_2\text{Ba}.4\text{H}_2\text{O}$:

En este caso, se empleó como electrolito para la separación electroforética, el sistema Acido Acético/Acetato de Sodio 0.05 M. Un histograma típico se muestra en la figura 1.

Se puede apreciar la presencia de cuatro especies: la de mayor desplazamiento catiónico es Co^{+2} , luego existe (prácticamente en la siembra) un producto no identificado (suponiéndose que es un compuesto intermedio de descomposición), y por último aparecen dos picos en la zona aniónica, que corresponden a la especie $[\text{CoEDTA}]^-$.

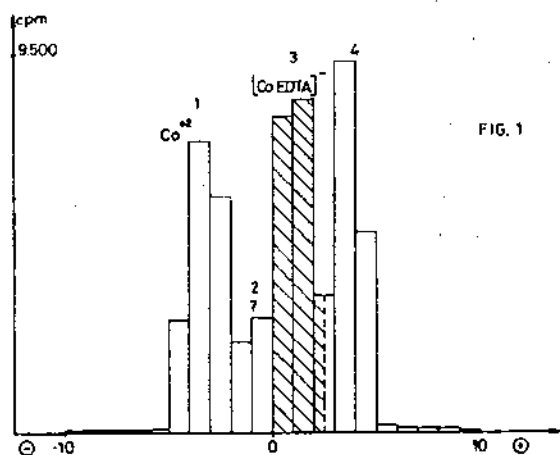


Figura 1
Histograma obtenido para la separación electroforética de las especies presentes en $[\text{CoEDTA}]_2 \text{Ba} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, irradiado con neutrones.

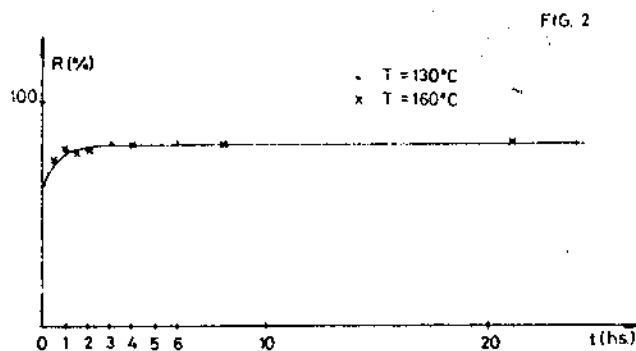


Figura 2: Curva de recocido isotérmico para el complejo $[\text{CoEDTA}]_2 \text{Ba} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

La presencia de este pico desdoblado sólo se verifica en el análisis del producto irradiado, y, de acuerdo a los ensayos previos realizados con el compuesto no irradiado, por la ubicación de la mancha correspondiente se infiere que el marcado como 3 en la figura corresponde a $[\text{CoEDTA}]^-$.

Evidentemente, ningún otro método de separación que involucre la utilización de portadores (por ejemplo, una precipitación del complejo), puede evaluar aisladamente cada uno de estos productos.

Con respecto al comportamiento frente al recocido para distintos tiempos de irradiación, se encontró que: para $t = 96$ hs, sólo se obtiene Co^{+2} libre (lo que implica una total descomposición de la sustancia original); para $t = 8$ hs no se producen variaciones apreciables en los porcentajes de las distintas especies, aún para prolongados periodos de calentamiento; se verifican variaciones significativas de R recién para un tiempo de irradiación de 30 minutos.

En la tabla 1 se presentan los resultados obtenidos con el compuesto irradiado durante 10 minutos, y los gráficos correspondientes se dan en la figura 2.

R^0 es el valor de la retención original (o sea, antes del tratamiento térmico), y R^{00} corresponde a la meseta de la curva (cuando ya no se verifican variaciones en la retención por aumento del tiempo de recocido).

Puede apreciarse que el valor $(R^{00} - R^0)$ resulta prácticamente el mismo (dentro del error experimental), para el tratamiento a las dos temperaturas, 130°C y 160°C . Esto implica que no se verifica ninguna nueva transformación inducida por efecto térmico, en la transición entre esas dos temperaturas, para este sistema cristalino.

Por otra parte, se realizó un análisis de los datos obtenidos, graficando el valor $\log(R^{00} - R^t)$ en función del tiempo de calentamiento. Los gráficos se muestran en la figura 3.

TABLA 1
Resultados obtenidos para el recocido del complejo
 $[\text{CoEDTA}]_2 \text{Ba} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

T = 130 °C			T = 130 °C			
Tiempo	%Co	%?	Tiempo	%Co	%?	%[CoEDTA] ⁻
-	29,2	8,0	-	29,2	8,0	62,9
15 min.	24,2	7,5	30 min.	19,3	7,2	73,4
30 min.	22,1	5,9	1 hora.	13,4	7,6	79,0
1 hora	17,4	4,9	1,5 hora	13,8	8,9	77,3
2 horas	14,9	5,6	2 horas	13,6	8,3	78,1
3 horas	13,2	5,5	4 horas	12,4	7,9	79,6
6 horas	12,4	5,6	8 horas	10,9	8,5	80,5
24 horas	12,4	5,4	21 horas	9,7	9,3	81,0

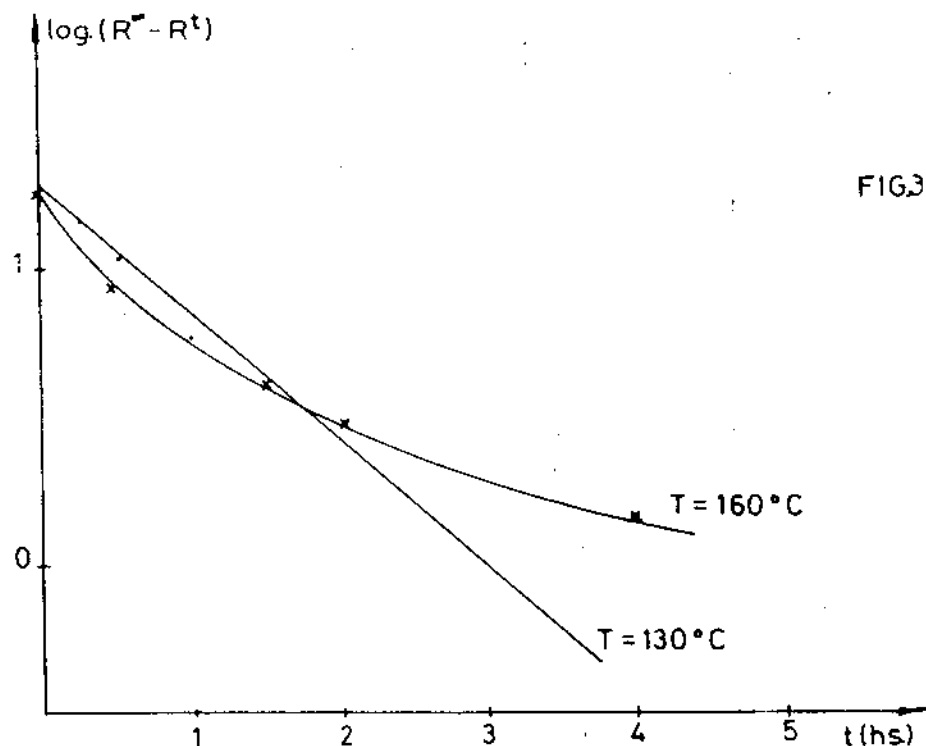


Figura 3: Gráfico de $\log(R^\infty - R^t)$ vs tiempo de calentamiento, para el compuesto $[\text{CoEDTA}]_2 \text{Ba} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

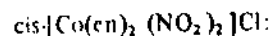
Para $T = 130^\circ\text{C}$, se obtiene una recta, lo que implica la existencia de un único proceso de primer orden por el cual el ^{60}Co se reincorpora a la red original, ya que entonces el valor $(R^\infty - R^t)$ es numéricamente igual a la variación porcentual de la especie Co libre, y,

$$-d[\text{Co}]/dt = k[\text{Co}]$$

resulta ser la expresión diferencial de la curva obtenida.

El valor para la constante de velocidad es $k = 2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Sin embargo, para $T = 160^\circ\text{C}$, la representación no es una recta. Puede concluirse entonces que no es válida una ecuación como la explicitada anteriormente, lo cual se puede explicar aceptando que a esa temperatura es más importante un posible proceso de descomposición térmica.



En el análisis electroforético de las especies correspondientes, se utilizó como electrolito Oxalato de Amonio $0,05 \text{ M}$, lo cual permite separar con mayor precisión el complejo $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]^+$ de Co^{+2} , ya que se obtiene éste como una especie aniónica, al complejo $[\text{Co Ox}_n]^{(2n-2)-}$.

Aparece también otro producto, de características muy similares al complejo catiónico, ya que se desplazan prácticamente superpuestos (como se muestra en el histograma de la figura 4).

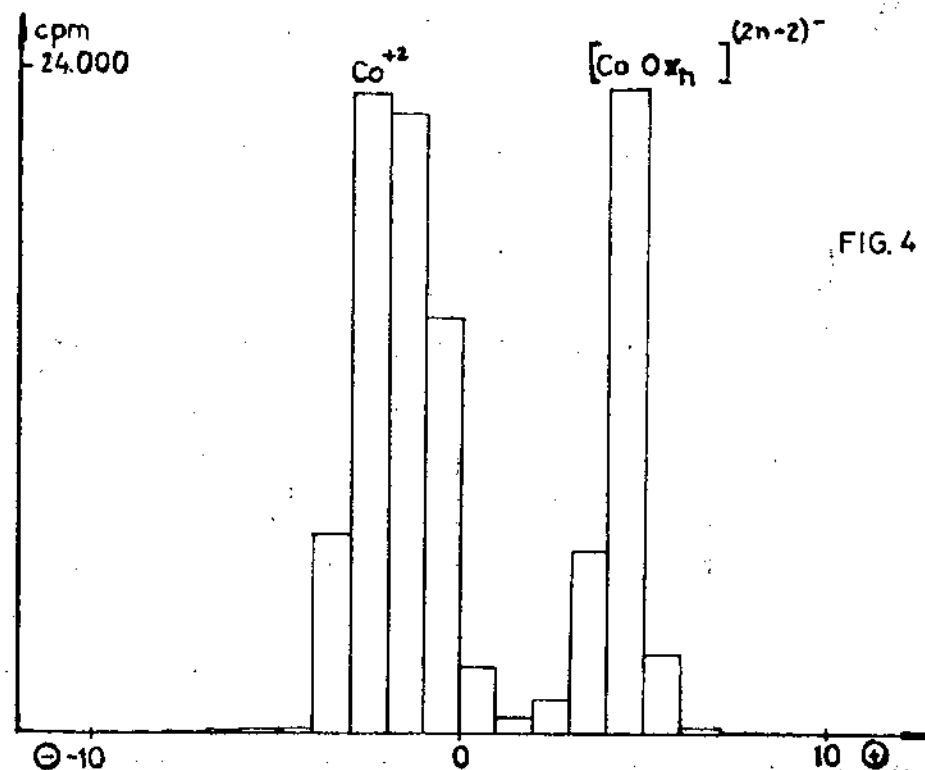


Figura 4: Histograma obtenido para la separación electroforética de las especies presentes en $\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$, irradiado con neutrones.

Irradiaciones por tiempos prolongados, comparadas con la de 10 minutos, muestran que en el primer caso se parte de un menor valor para el porcentaje de Co libre, lo cual demuestra también que se está efectuando un recocido durante la irradiación.

Para el compuesto irradiado 10 minutos, los valores obtenidos para el recocido a 130°C y 160°C se presentan en la tabla 2, y los gráficos en la figura 5.

TABLE 2
Resultados obtenidos para el recocido del complejo
cis - [Co (en)₂ (NO₂)₂] Cl.

T = 130 °C		T = 160 °C	
Tiempo	% cis - [Co (en) ₂ (NO ₂) ₂] ⁺	Tiempo	% cis - [Co (en) ₂ (NO ₂) ₂] ⁺
—	54,2	—	44,8
30 min.	66,4	15 min.	58,5
1 hora	67,0	30 min.	77,0
1,5 horas	68,4	1 hora	84,3
2 horas	67,1	1,5 horas	81,2
3 horas	70,9	2 horas	69,7
4 horas	71,7	4 horas	56,5
10 horas	71,6		
69 horas	71,9		

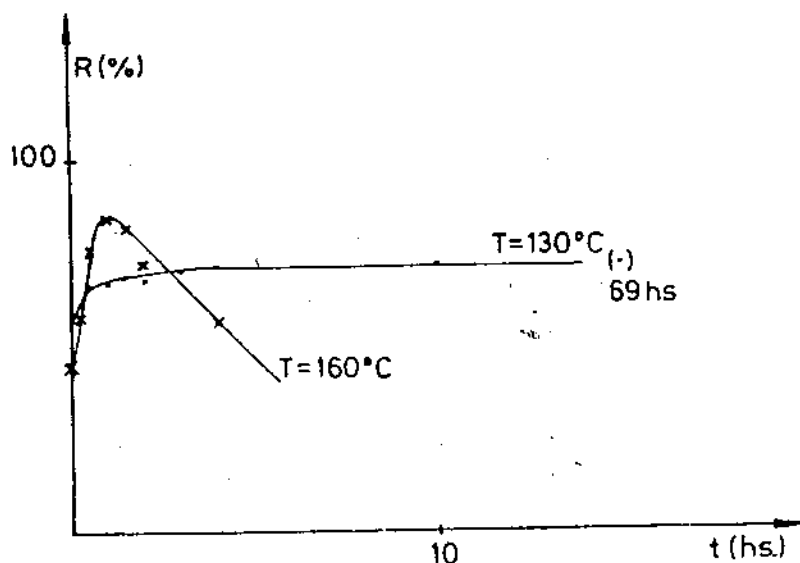


Figura 5: Curva de recocido isotérmico para el compuesto [Co (en)₂ (NO₂)₂] Cl.

En este caso, se aprecian diferencias entre los valores ($R^{\infty} - R^0$), para las dos temperaturas. Como es lógico, se obtiene un valor mayor para $T = 160$ °C.

Para éste último caso, no se obtiene la curva característica de recocido (con una meseta constante), sino que se aprecia una brusca disminución en el rendimiento para tiempos de calentamiento mayores de 90 minutos.

Si bien por este método en el rendimiento se evalúa tanto el complejo catiónico como otra especie muy similar, esta variación negativa puede atribuirse a un proceso de

descomposición térmica, que implique una destrucción del complejo original, para liberar entonces Co.

Los gráficos para $\log(R^{\infty} - R^t)$ en función del tiempo de calentamiento (ver figura 6), dan una recta para 130 °C, pero no para 160 °C, ya que aquí empieza a competir otro proceso que modifica la concentración de Cobalto (si bien esto no es apreciable en la curva de recocido hasta después de un cierto tiempo).

Del análisis realizado para $T = 130$ °C, se obtiene el valor para la constante de velocidad de la reacción de recocido: $k = 7.8 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

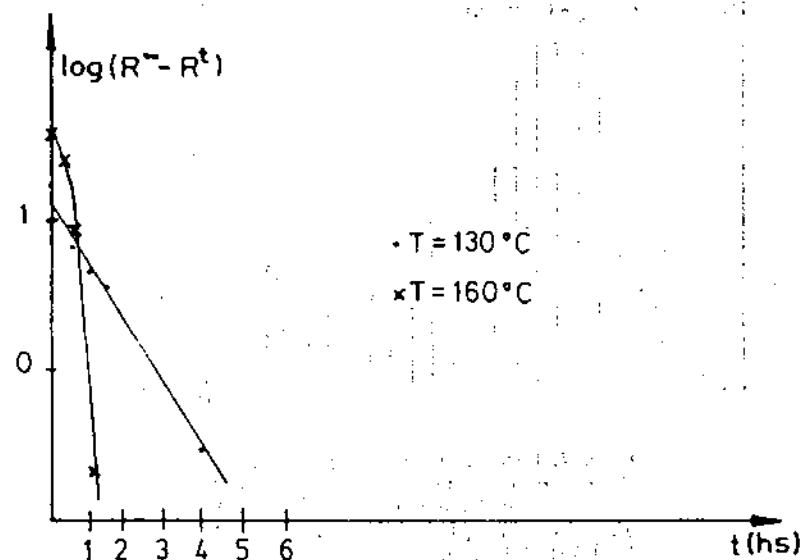
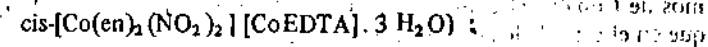


Figura 6: Gráfico de $\log(R^{\infty} - R^t)$ vs tiempo de calentamiento, para el compuesto [Co (en)₂ (NO₂)₂] Cl.

Es de destacar que el proceso observado de descomposición térmica, tiene lugar a temperatura inferior que la esperada para el compuesto no irradiado, de acuerdo al análisis térmico realizado previamente.

Este fenómeno ya ha sido verificado, para otros tipos de complejos de Cobalto (12).

El hecho puede interpretarse asumiendo que el sólido irradiado resulta menos resistente al proceso de descomposición, lo cual es coherente si se tiene en cuenta los múltiples cambios que en él se verifican como consecuencia de la reacción nuclear. Por otra parte, el efecto resulta apreciable en estos sistemas a 160 °C, pero no a 130 °C.



Para este compuesto, debido a que no se obtiene una buena separación de todas las especies obtenidas, sobre todo entre Co^{+2} y el complejo catiónico, se efectuó un análisis

sis utilizando la combinación de dos técnicas.

Como puede apreciarse en el histograma de la figura 7, con una separación electroforética en Acido Acético/Acetato de Sodio 0,05 M, se evalúa la especie $[\text{CoEDTA}]^-$, y la suma de Co^{+2} y $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]^+$; por otra parte, la separación electroforética en Oxalato de Amonio (figura 8), permite evaluar el complejo catiónico, claramente separado de las otras especies aniónicas. También puede apreciarse la presencia de un producto de descomposición.

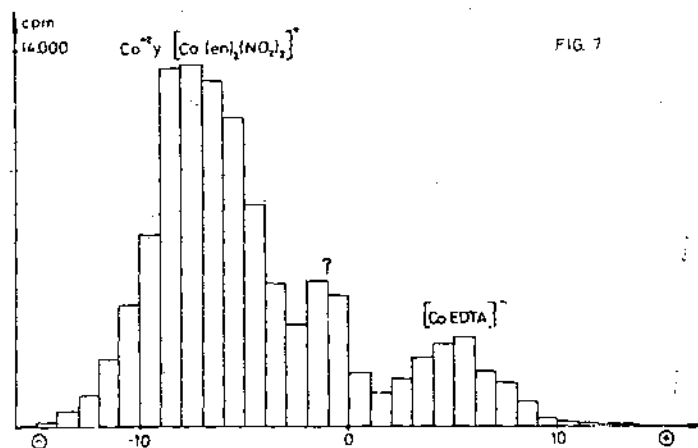


Figura 7: Histograma obtenido para la separación electroforética (en el sistema Acido Acético/Acetato de Sodio 0,05 M) de las especies presentes en $\text{cis} - [\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2] [\text{CoEDTA}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, irradiado con neutrones.

Los valores obtenidos para el recocido isotérmico a 130 °C del compuesto irradiado 10 minutos, se presentan en la tabla 3; los gráficos pueden apreciarse en la figura 9.

Resulta interesante observar que el porcentaje de la especie $[\text{CoEDTA}]^-$ se mantiene prácticamente constante (es de destacar que en el complejo simple $[\text{CoEDTA}]_2 \text{Ba} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, existe un recocido definido para esta temperatura).

En cambio, sí existe una variación para el recocido en sitios catiónicos de la red. Para la especie $\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2^+$, el valor $(R^\infty - R^0)$ es de 5,8% (este parámetro es menor que el obtenido para el complejo simple a esa temperatura).

Estos resultados indican que el proceso de recocido va dirigido casi exclusivamente a sitios catiónicos, y que las reacciones que se verifican para la reincorporación de átomos de Cobalto al complejo doble, implican mayores valores de Energía de Activación que en el caso de los complejos simples.

Granicando $\log(R^\infty - R^t)$ en función del tiempo, para el complejo catiónico, resulta una recta (como se muestra en la figura 10). Esto corrobora que el recocido va dirigi-

do sólo a sitios catiónicos de la red, ya que los átomos de Cobalto desaparecen del medio por una única reacción, la de incorporación a dicho complejo.

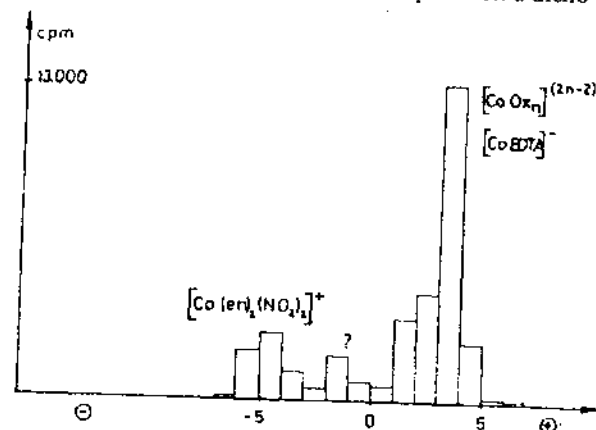


Figura 8

Histograma obtenido para la separación electroforética (en el electrolito $(\text{NH}_4)_2\text{O} \times 0,05 \text{ M}$) de las especies presentes en $\text{cis} - [\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2] - [\text{CoEDTA}] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, irradiado con neutrones.

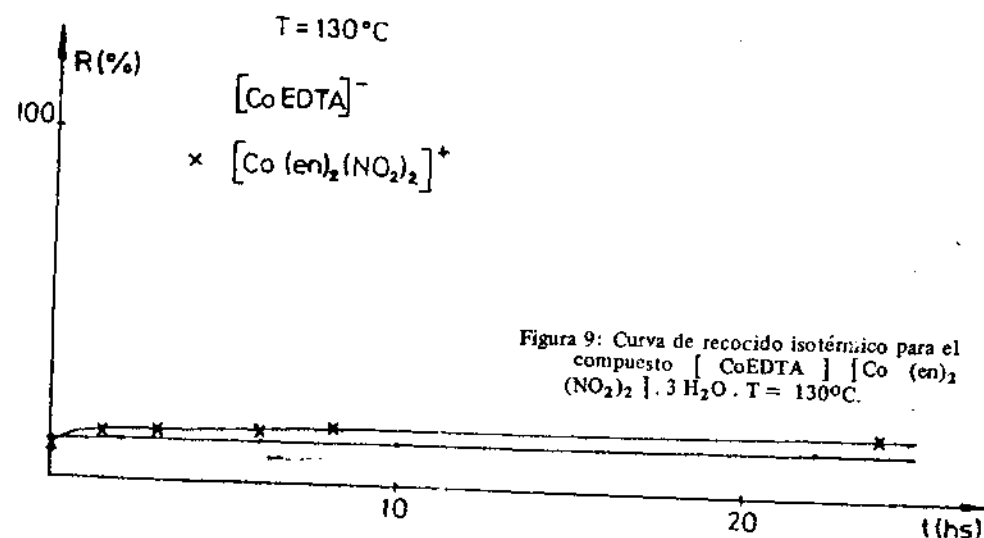


Figura 9: Curva de recocido isotérmico para el compuesto $[\text{CoEDTA}] [\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. $T = 130^\circ\text{C}$.

TABLA 3

Resultados obtenidos para el recocido a 130 °C del complejo
 Cis $[Co(en)_2(NO_2)_2][CoEDTA] \cdot 3H_2O$
 Separación en Oxalato de Amonio 0,05 M Separación en Acido Acético/ Acetato de Sodio 0,05 M

Tiempo	%[CoEDTA]	Tiempo	%[CoEDTA] y Co +2	% ?	% de cis - $[Co(en)_2(NO_2)_2]^+$
-	10.2	-	83.2	7.5	9.2
1 hora	10.4	-	-	-	-
2 horas	11.7	1.5 horas	78.1	10.1	11.3
6 horas	11.6	3 horas	76.1	12.0	12.0
10 horas	11.8	6 horas	74.9	11.6	13.5
22 horas	12.6	8 horas	73.6	11.5	14.9
		24 horas	72.8	11.4	15.8

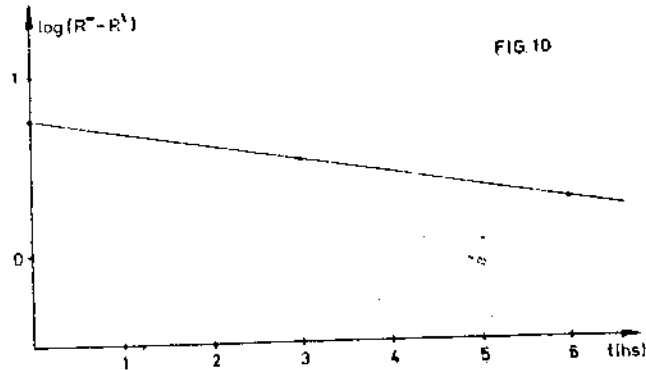


FIG. 10

Figura 10: Gráfico de $\log(R^0 - R^t)$ vs tiempo de calentamiento, para el compuesto $[CoEDTA][Co(en)_2(NO_2)_2] \cdot 3H_2O$, recocido a 130 °C, siendo R definido para la especie $[Co(en)_2(NO_2)_2]^+$

Puede calcularse la constante de velocidad para este proceso; se obtiene el valor $k = 1,67 \cdot 10^{-5} s^{-1}$

Los resultados obtenidos para el recocido a 160 °C se presentan en la tabla 4 y en la figura 11.

TABLA 4

Resultados obtenidos para el recocido a 130 °C del complejo
 Cis - $[Co(en)_2(NO_2)_2][CoEDTA] \cdot 3H_2O$

Tiempo	% [CoEDTA]	Tiempo	% [CoEDTA] y Co +2	% ?	% de cis - $[Co(en)_2(NO_2)_2]^+$
-	9,1	-	-	-	-
1 hora	9,4	-	83,2	7,5	9,2
2,5 horas	15,5	1 hora	69,3	13,3	17,5
3,5 horas	16,5	2 horas	68,7	10,3	21,0
5,5 horas	19,6	4 horas	61,0	15,3	23,6
10 horas	19,5	6 horas	60,6	15,2	24,2
19,5 horas	19,6	10 horas	61,1	14,6	24,3
		24 horas	61,7	13,8	24,5

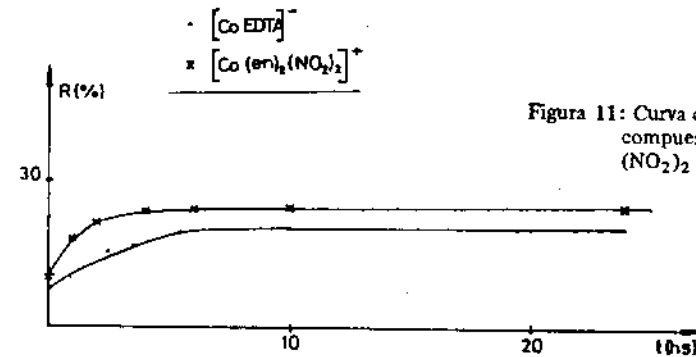
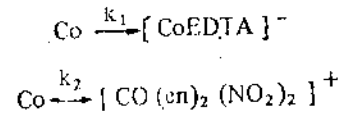


Figura 11: Curva de recocido isotérmico para el compuesto $[CoEDTA][Co(en)_2(NO_2)_2] \cdot 3H_2O$. T = 130 °C.

Aquí se observan variaciones significativas para el recocido, tanto en sitios catiónicos como aniónicos de la red, si bien (y en concordancia con lo obtenido a menor temperatura), el recocido es más importante en sitios catiónicos.

En los gráficos $\log(R^0 - R^t)$ en función del tiempo (que se muestran en la figura 12), puede apreciarse que no se obtiene una recta, ya sea considerando R para el complejo aniónico o para el catiónico; esto es lógico, ya que en una evaluación por separado se está considerando sólo un camino de los dos por los cuales desaparece el Cobalto del sistema.

Si se efectúa el análisis teniendo en cuenta las dos reacciones simultáneas:



Resulta

$$-d[\text{Co}]/dt = k_1 (R_1^{00} - R_1^t) + k_2 (R_2^{00} - R_2^t) = (k_1 + k_2) [\text{Co}]$$

Siendo R_1 la retención en el complejo aniónico, y R_2 en el complejo catiónico.

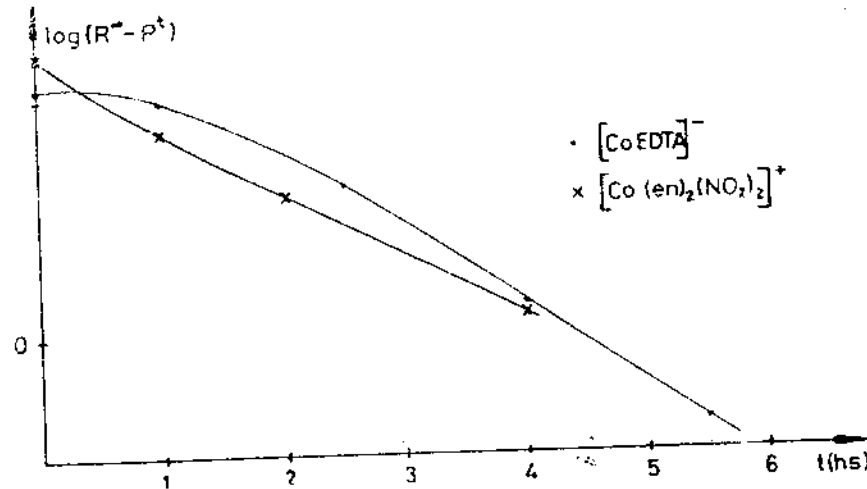


Figura 12: Gráfico de $\log(R^{00} - R_t)$ vs tiempo de calentamiento, para el compuesto $[\text{CoEDTA}] [\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, recocido a 160°C .

Según la expresión anterior, si se grafica $\log[\text{Co}]$ en función del tiempo, deberá obtenerse una recta de pendiente $(k_1 + k_2)$, siempre y cuando no exista otro proceso que pueda competir con las reacciones anteriores.

Esto se verifica (como puede apreciarse en la Figura 13), con lo cual además puede concluirse que el proceso de descomposición térmica no es importante aún a los 160°C (a diferencia de lo obtenido para los complejos simples).

Con estos datos puede obtenerse el valor:

$$(k_1 + k_2) = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

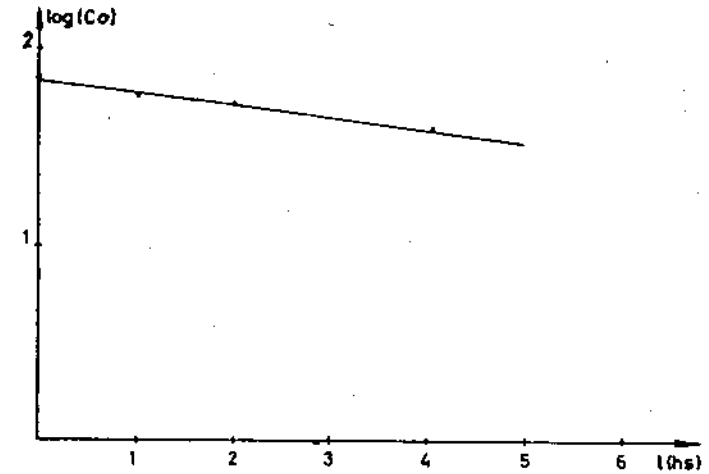


Figura 13: Gráfico de $\log \text{Co}$ vs tiempo de calentamiento, para el complejo $[\text{CoEDTA}] [\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, recocido a 160°C .

CONCLUSIONES

El sistema de análisis empleado resulta satisfactorio, pues permite evaluar la presencia de las distintas especies producidas como consecuencia de la transformación nuclear, sin provocar alteraciones importantes sobre el sistema.

La influencia de la red en el proceso de recocido queda demostrada por los resultados obtenidos, ya que no sólo difieren entre sí para los complejos simples (donde el Cobalto forma parte de complejos aniónicos o catiónicos), sino que además se encuentra diferencias en el comportamiento frente al recocido, al comparar lo obtenido para cada complejo simple con el complejo doble, que los contiene a ambos.

Fue posible detectar la presencia de otras especies no identificadas, probablemente productos de descomposición de las entidades originales producidos en el proceso de irradiación.

En algunos casos, el análisis posterior al recocido isotérmico demuestra que su proporción aumenta, lo cual indicaría la existencia de entidades lábiles generadas en el proceso de irradiación, que se descomponen térmicamente durante el recocido.

En el caso de ambos complejos simples, se verifica a la mayor temperatura ensayada (160°C), una competencia entre la reacción de recocido y la de descomposición térmica. Este último proceso sería radioinducido, dado que los compuestos no irradiados son estables aún a temperaturas considerablemente mayores.

En el complejo doble, en cambio, no se aprecia descomposición térmica inducida; esto revela que en este caso la red resulta más resistente frente a los efectos de la transformación nuclear.

Se está actualmente tratando de efectuar la identificación química de las especies producto de las reacciones de descomposición, mediante la combinación de otras técnicas con la de electroforesis ya utilizada.

BIBLIOGRAFIA

- 1 - G. Harbottle, *Chemical Effects of Nuclear Transformations*, I.A.E.A., Vienna, 1, 301 (1961).
- 2 - T. Costea, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 17, 20 (1961).
- 3 - J. Shankar, A. Nath, y M.H. Rao, *Radiochim. Acta*, 3, 26 (1964).
- 4 - P.R. Gorla y E. Lazzarini, *Energia Nucleare*, 14, 9 (1967).
- 5 - T. Omori, T. Akimoto y T. Shiokaura, *Radiochimica Acta*, 27, 4 (1980).
- 6 - E. Lazzarini y A.L. Fantola-Lazzarini, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34, 817 (1972).
- 7 - E. Lazzarini y A.L. Fantola-Lazzarini, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35, 681 (1973).
- 8 - E. Lazzarini y A.L. Fontola-Lazzarini, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35, 2653 (1973).
- 9 - E. Lazzarini y A.L. Fontola-Lazzarini, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 39, 1233 (1977).
- 10 - *Inorganic Syntheses*, Mc Graw Hill - London (1946 - 1965).
- 11 - M. Maki, *Japan Analyst*, 4, 217 (1955).
- 12 - T. Costea y I. Negoesco, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, 323 (1966).

Recibido: Junio 1983

Aceptado: Agosto 1983