

(1-32)



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

**EFFECTOS DE LA TRANSICION ISOMERICA Y
RECOCIDO TERMICO EN EL
ACIDO TELURICO**

INSTITUTO DE FISICA



BIBLIOTECA

JUAN B. DE OYANZABAL

T E S I S

que para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS (FISICA)

P R E S E N T A :

SILVIA BULBULIAN GARABEDIAN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Esta tesis fue sugerida y dirigida por el Dr. A. Mondragón B., de la Universidad Nacional Autónoma de México y el Dr. A. G. Maddock de la Universidad de Cambridge, Inglaterra. El trabajo fue hecho en los Laboratorios de la Dirección del Reactor de la Comisión Nacional de Energía Nuclear en Salazar, México y para su elaboración se utilizó equipo e instalaciones de esta Dirección.

EFFECTOS DE LA TRANSICION ISOMERICA Y RECOCIDO TERMICO EN EL ACIDO TELURICO

INTRODUCCION

CAPITULO I

EFFECTOS DE LAS TRANSFORMACIONES NUCLEARES Y RECOCIDO TERMICO

- a) Efectos químicos de las transformaciones nucleares.
- b) Recocido térmico asociado a las transformaciones nucleares.
- c) Recocido térmico de fragmentos formados por una transición isomérica.

CAPITULO II

EFFECTOS DE LA TRANSICION ISOMERICA DE RADIOISOTOPOS DEL TELURIO EN ACIDO TELURICO

- a) Propiedades del telurio
 - i) Propiedades químicas y físicas del telurio.
 - ii) Propiedades nucleares del telurio.
- b) Transición isomérica en el ^{121m}Te , ^{127m}Te y ^{129m}Te y el efecto químico asociado
 - i) Antecedentes.
 - ii) Condiciones necesarias para realizar la medición de los efectos químicos de la transición isomérica.

CAPITULO III

EXPERIMENTOS

- a) Irradiación del telurio natural e identificación de los radioisótopos del telurio.
- b) Materiales y equipo.
- c) Purificación radioquímica del telurio natural irradiado.
- d) Preparación del ácido telúrico.

e) Separación de las especies Te IV y Te VI.

f) Determinación de la retención.

i) Retención cuando el recocido térmico se lleva a cabo simultáneamente con la transición isomérica.

ii) Retención cuando el recocido térmico es posterior a la transición isomérica.

iii) Retención en soluciones de ácido telúrico.

g) Medición de la radiactividad de las muestras.

h) Cálculos para determinar la retención.

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSION DE RESULTADOS

a) Resultados.

b) Discusión de resultados.

REFERENCIAS

INTRODUCCION

Las transformaciones nucleares se acompañan de retrocesos* de los núcleos residuales que, junto con el cambio en las propiedades nucleares y la emisión o absorción de partículas o fotones, pueden dar lugar a una perturbación del sistema electrónico del átomo; en esta forma causan modificaciones químicas en la molécula en que se encuentra el núcleo que ha sufrido el cambio mencionado. Este fenómeno fue notado por primera vez por L. Szilard y T.A. Chalmers (1) en 1934; al irradiar yoduro de etilo ($C_2H_5-^{127}I$) con neutrones observaron que una gran parte del yodo 128 formado por la reacción $^{127}I(n, \gamma)^{128}I$ se encontraba en forma de yodo libre.

Como consecuencia de este descubrimiento se inició el estudio de los efectos químicos que se producen en diversos compuestos, por efecto de las transformaciones nucleares de alguna de sus componentes. Se ha mostrado que efectos semejantes a los observados por L. Szilard y T. A. Chalmers acompañan a la emisión de una partícula o de un fotón en el transcurso de muchas otras transformaciones nucleares, tales como la transición isomérica, reacciones (n,p), desintegraciones por emisión beta, fisión, etc.

En el caso particular de la captura radiativa (n, γ) el retroceso nuclear es debido principalmente a la emisión del fotón. En general la energía de este proceso, es mucho más elevada que las energías de la mayoría de los enlaces químicos.

En la transición isomérica, el retroceso que sufre el núcleo por la emisión del fotón es muy pequeño para justificar las transformaciones químicas observadas, pero la reacción

* En este trabajo se usa la palabra "retroceso" como el equivalente de la palabra "recoil" en el idioma inglés.

nuclear va acompañada a menudo, de una conversión interna de fotones gama que da lugar a la formación de estados excitados por ionización múltiple del átomo (efecto Auger); el cambio químico observado podría así producirse por una repulsión electrostática (2).

La variación brusca de la carga del núcleo consecutiva a la emisión de una partícula cargada, provoca una perturbación en el átomo correspondiente y afecta la estructura molecular. En el caso particular de una emisión beta, el sistema atómico adquiere una carga positiva y el núcleo sufre un retroceso mecánico, lo que puede causar un cambio químico en la molécula que contiene el átomo afectado.

Una medida de los cambios químicos mencionados se hace determinando la "retención" que se define como el porcentaje de un elemento que se encuentra formando parte del compuesto original, después de haber sufrido la transformación nuclear.

Los efectos antes mencionados, fueron usados en la práctica inmediatamente después de su descubrimiento; siendo uno de los usos más comunes el de la preparación de radioisótopos de alta actividad específica, se pretendió obtener actividades muy elevadas haciendo uso de reactores nucleares de flujos muy grandes; sin embargo R. R. Williams (3) observó que durante la exposición de los cristales a la radiación de un reactor nuclear se lleva a cabo una reacción inversa, que recombina los "fragmentos"* formados por la transformación nuclear, dando una forma indistinguible de la molécula original. J. H. Green y A. G. Maddock (4) descubrieron que el mismo tipo de reacción inversa se puede inducir térmicamente calentando

* Las transformaciones nucleares dan origen, en el cristal, a la formación de productos de naturaleza desconocida que llamaremos "fragmentos".

de los cristales irradiados; a este fenómeno se le llama "recocido" y en particular recocido térmico, al inducido por calentamiento.

El recocido se obtiene también por acción de otros agentes como son presión, luz ultravioleta, etc. En el capítulo I de este trabajo se presenta en la sección a), una descripción general sobre los efectos químicos producidos por interacciones nucleares y en la sección b) se describe el recocido, en particular el recocido térmico. En la sección c) se discute el recocido térmico de los fragmentos formados por la transición isomérica y se expone un esquema de tres procesos típicos que describen los fenómenos observados.

El estudio de los efectos producidos por una transformación nuclear en sólidos, es muy semejante al estudio de los daños por radiación producidos por los neutrones, partículas cargadas, fotones, etc. Los efectos producidos por una transformación nuclear se observan a través de los cambios en la configuración electrónica del átomo responsable del defecto y se miden como cambios químicos que son fáciles de detectar cuando los cristales se disuelven, ya que se pueden usar los métodos radioquímicos que son bastante bien conocidos. En esta forma se obtiene directamente la fracción de átomos que ha sufrido cambios, por lo que se necesita usar sólo pequeñas dosis de radiación y se tiene una gran sensibilidad en los métodos analíticos. Los estudios de los fragmentos producidos por una transformación nuclear, son complementarios a los estudios de los defectos producidos por la radiación.

La investigación de las consecuencias químicas de las transformaciones nucleares es muy interesante tanto desde el punto de vista teórico como del práctico. Las aplicaciones prácticas de los cambios químicos que acompañan a las desintegraciones nucleares son de gran importancia pues han permitido la preparación de fuentes radiactivas de actividad específica elevada, la separación de isómeros nucleares y la fabricación de dosímetros de

radiación.

El problema particular que nos interesa es el siguiente: las transiciones isoméricas del ^{121m}Te , ^{127m}Te y ^{129m}Te producen perturbaciones en la estructura electrónica del átomo de telurio y causan en esta forma modificaciones químicas en los cristales del ácido telúrico, provocando un cambio de valencia del telurio que pasa de $+6$ (Te VI) a $+4$ (Te IV) al disolverlos y analizarlos. Sin embargo cuando éstos se someten a un calentamiento previo al proceso de disolución, el porcentaje de telurio tetravalente disminuye de una manera muy notoria y por lo tanto aumenta el porcentaje del compuesto en la forma original, es decir, aumenta el valor de la retención.

El propósito de este trabajo es hacer un estudio experimental de los efectos producidos por la transición isomérica de isótopos del telurio y del recocido térmico asociado a estos efectos. En particular se observan los efectos de las transiciones isoméricas en diferentes isótopos del telurio en los mismos cristales de ácido telúrico; esto permite hacer un estudio comparativo entre ellos. En estas condiciones las diferencias de comportamiento observadas entre los diferentes sistemas tienen necesariamente su origen en la reacción nuclear, lo que debería contribuir, en principio, al conocimiento del mecanismo de los efectos químicos asociados.

Se ha observado que en la mayoría de las capturas radiativas (n, γ) , cuando el calentamiento se lleva a cabo durante la reacción nuclear, la retención resultante es mayor que cuando este calentamiento se aplica posteriormente, es decir es más fácil recocer el daño producido por la reacción (n, γ) si simultáneamente con la irradiación neutrónica se calientan los cristales. Este efecto no se ha estudiado sistemáticamente debido probablemente a la dificultad que existe para recocer isotérmicamente dentro de un reactor nuclear. Un decaimiento nuclear como la transición isomérica, es mucho más adecuado para este tipo de estudio, ya

que los cristales que se deseen estudiar, se pueden calentar fácilmente a diferentes temperaturas mientras se lleva a cabo esta transformación nuclear. En este trabajo se hace este experimento con isómeros metaestables del telurio en cristales de ácido telúrico.

Los isómeros metaestables usados ^{121m}Te , ^{127m}Te y ^{129m}Te decaen a sus isómeros en su estado base por medio de transiciones isoméricas de 0.082, 0.088 y 0.106 Mev respectivamente.

Las características químicas y físicas del telurio y sus compuestos están descritas en la sección a) del capítulo II que contiene, además, las propiedades nucleares del telurio, en esta sección se puede apreciar la importancia de los isómeros nucleares mencionados y la razón por la que se trabaja con ellos.

El comportamiento de los isómeros nucleares del telurio, es examinado en la sección b) del capítulo II en donde se discuten además los efectos químicos que produce la transición isomérica en las moléculas de ácido telúrico.

El capítulo III contiene la descripción de los métodos experimentales. El telurio natural en su forma elemental, se irradia en el reactor del Centro Nuclear de México en Salazar. Debido al gran número de isótopos que contiene este elemento, su irradiación por neutrones térmicos produce varios radionúclidos; entre los cuales se cuentan los isómeros mencionados. El telurio irradiado se purifica y con el se preparan los cristales de ácido telúrico.

En la sección a) se describen las características de los radionúclidos que interesan en este trabajo y la forma de identificarlos; en la sección b) se menciona el material y equipo usado para llevar a cabo los experimentos. Las impurezas radiactivas de vidas medias largas del telurio irradiado, se eliminan por un método de purificación que se presenta en la sección c) y el método seguido para preparar los cristales de ácido telúrico en la sección d).

Para medir los efectos de la transición isomérica se disuelven los cristales de ácido telurico y las especies Te IV y Te VI se separan por extracción con solventes; en la sección e) se describe esta técnica.

La retención se determina en la forma expuesta en la sección f) tanto para el caso del recocido térmico simultáneo a la transición isomérica, como cuando el recocido es posterior a esta transformación nuclear. La medición de la radiactividad para cada uno de los isómeros nucleares ^{121}Te , ^{127}Te y ^{129}Te se describe en la sección g) y por último en la sección h) se discuten los cálculos que se efectúan para encontrar la retención en cada uno de los casos mencionados.

Los resultados obtenidos están contenidos en el capítulo IV así como una discusión de ellos.

CAPITULO I

EFFECTOS DE LAS TRANSFORMACIONES NUCLEARES Y RECOCIDO TERMICO ASOCIADO

a).- EFECTOS QUIMICOS DE LAS TRANSFORMACIONES NUCLEARES.

El estudio de los efectos químicos de las transformaciones nucleares tiene su origen en el experimento realizado por L. Szilard y T.A. Chalmers (1) en el cual se obtuvo yodo 128 libre como resultado de la reacción (n, γ) llevada a cabo en la irradiación de yoduro de etilo por neutrones. Las investigaciones efectuadas como consecuencia de este descubrimiento muestran que en general las transformaciones nucleares, ya sean reacciones nucleares o decaimientos radiactivos producen efectos químicos en las moléculas en que se encuentra el átomo afectado.

A continuación se presentan algunas hipótesis que podrían explicar el mecanismo de estas reacciones.

Los efectos de las transformaciones nucleares en las moléculas, pueden ser causados por uno o más de los siguientes procesos:

1o. Por el retroceso mecánico energético que sufre el núcleo afectado por la transformación nuclear,

2o. Por la ionización que se produce en el átomo del núcleo afectado y

3o. Por la excitación electrónica subsecuente a una transformación nuclear.

1o. En el primer caso, el núcleo afectado por la transformación nuclear puede sufrir uno o varios retrocesos como resultado de esta transformación. Si las consecuencias de estos retrocesos se debieran solamente al efecto puramente mecánico bastaría con tomar en cuenta la conservación de la energía y de la cantidad de movimiento para su estimación. Por lo ge-

neral, la energía de retroceso de los átomos es suficiente para romper los enlaces químicos que tienen energías del orden de eV y además para dejar al átomo afectado con una energía cinética considerable. En algunas reacciones nucleares el retroceso mecánico es muy pequeño; este es el caso de la captura radiativa de neutrones térmicos que produce un retroceso despreciable en el núcleo afectado; sin embargo, el fotón que se emite después de la captura, causa un retroceso del núcleo emisor con una energía mucho mayor que la producida por la captura del neutrón y que es suficiente para romper cualquier enlace en la molécula.

El cálculo de la energía de retroceso del átomo no es inmediato, debido a que en la mayoría de los casos, la pérdida de energía de excitación del núcleo compuesto se lleva a cabo en varios pasos por la emisión de diferente número de fotones. En este caso existen varios estados excitados entre el estado de nivel energético más alto y el estado base. Cuando estos estados tienen vidas medias del orden de 10^{-14} segundos o menores, como sucede en la mayoría de los casos, los retrocesos separados producidos por la emisión de los fotones individuales se llevan a cabo en un tiempo menor que el período de vibración de un enlace en la molécula, por lo que en este tiempo se tiene un retroceso correspondiente a la suma vectorial de los retrocesos individuales. En esta forma, el valor promedio de los retrocesos es menor que la energía máxima de uno de ellos; sin embargo, en general esta energía es mayor que la correspondiente a los enlaces químicos más energéticos.

2o. En el segundo caso, los átomos afectados por la transformación nuclear pueden ionizarse e iniciar los cambios químicos por diferentes razones: por reacciones entre los iones formados y las moléculas, por ionización disociativa, por neutralización de los átomos afectados o por otros mecanismos. Las reacciones que producen vacancias en las primeras ca-

pas electrónicas del átomo, muy a menudo producen cambios en la estructura molecular. Estas ionizaciones primarias se producen por la captura de electrones orbitales o conversión interna de radiación en la transición isomérica, las vacancias producidas en las primeras capas electrónicas son reemplazadas por otros electrones, en estos procesos secundarios, se emiten rayos X que a su vez desalojan más electrones de las capas más externas; estos electrones se llaman "electrones Auger". Cuando el evento primario es seguido de una cascada Auger, la ionización que llega al exterior de los orbitales electrónicos es aumentada en varias unidades. La multiplicación Auger se lleva a cabo en un tiempo del orden de 10^{-15} segundos, este período es muy pequeño comparado con el de vibración del enlace en la molécula que es del orden de 10^{-13} segundos; por lo tanto, la carga positiva se difunde sobre la molécula antes de que el enlace alcance a vibrar y pueda causar la ruptura por repulsión coulombiana; en esta forma, los fragmentos producidos adquieren una energía cinética apreciable.

En algunos casos, la captura de neutrones térmicos da lugar a la formación de estados excitados con energías que difieren poco de la del estado base, pero con una diferencia grande en el valor del espín nuclear. La desintegración de estos estados se hace a través de la emisión de radiación convertida internamente; en general, un pequeño cambio de energía y un cambio de espín grande producen una conversión interna alta y una vida media larga; por lo tanto, el efecto de la conversión interna es sentido por el átomo después de que el retroceso se ha llevado a cabo. Por todo lo anterior, puede llegarse a la conclusión que es difícil mostrar casos en los que una reacción nuclear de lugar solamente a efectos de retroceso o de ionización; en general ambos efectos se observan combinados.

3o. A pesar de que hay varios mecanismos por medio de los cuales se puede pro

ducir excitación electrónica después de una transformación nuclear, en general se conoce poco sobre la forma en que esta excitación afecta los enlaces en la molécula.

Los cambios químicos producidos por las transformaciones nucleares dependen principalmente del tipo de enlace que une a los átomos afectados con el resto de la molécula. Se ha observado que los cambios son pequeños en los átomos unidos por enlaces iónicos; en cambio se producen cambios químicos apreciables cuando los átomos están unidos por covalencia al resto de la molécula. Esto se debe probablemente a que en los enlaces iónicos la atracción entre los átomos se debe a la interacción coulombiana; la energía potencial que describe esta interacción depende de la distancia que separa a los átomos y la fuerza que los une es de largo alcance; en cambio los enlaces covalentes se deben al intercambio de electrones de valencia entre los átomos, por lo que la fuerza que los une es de corto alcance. En esta forma, es posible que una alteración en la estructura electrónica del átomo o un retroceso brusco del núcleo afecte más fácilmente un enlace covalente.

b).- RECOCIDO TERMICO ASOCIADO A LOS EFECTOS DE LAS TRANSFORMACIONES NUCLEARES.

Los fragmentos formados en un cristal por una transformación nuclear se pueden recombinar en una forma indistinguible del compuesto original, a este proceso se le llama recocido como se indicó en la introducción. R.R. Williams (3) observó que al irradiar pentafluoruro de antimonio con neutrones térmicos, se produce un cambio químico que permite separar fácilmente el antimonio radiactivo del compuesto original, sin embargo es este investigador notó que la proporción de la actividad del antimonio radiactivo separable del compuesto original, decrece al aumentar el tiempo de irradiación. Esto muestra que la irradiación produce una reacción inversa que recombina los fragmentos formados por la reacción nuclear. J.H. Green y A.G. Maddock (4) encontraron que el mismo efecto de recocido se puede obtener en los cristales por un calentamiento posterior a la irradiación.

La cinética del recocido térmico de los fragmentos que se recombinan al ser calentados isotérmicamente, sigue un patrón muy parecido en la mayoría de los cristales; al principio la retención aumenta muy rápidamente y luego crece muy lentamente hasta alcanzar una meseta como se indica en la figura 1, en donde además se muestra que mientras ma

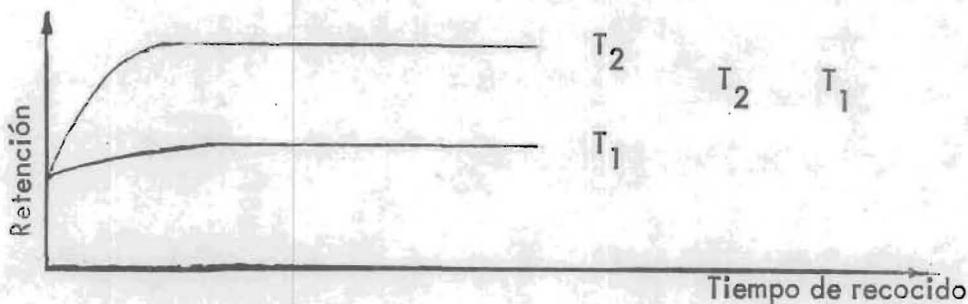


Figura 1.- Gráfica de la retención vs. el tiempo de calentamiento isotérmico.

por sea la temperatura de recocido, mayor es la retención obtenida.

En general, en el recocido térmico se notan los efectos isotópicos (5, 6, 7), las diferentes formas de cristalización (8), los defectos en los cristales (7,8,9,10,11), etc.

c) RECOCIDO TERMICO DE FRAGMENTOS FORMADOS POR LA TRANSICION ISOMERICA.

En un trabajo publicado hace tiempo, G. Harbottle (12) sugiere que los daños producidos por las reacciones (n, f) en general son mucho más fáciles de recocer si simultáneamente con la irradiación neutrónica se calientan los cristales; cuando el calentamiento es posterior a esta irradiación se obtienen resultados más bajos para la retención. La transición isomérica es una transformación nuclear que se presta más para hacer este estudio, ya que se pueden someter los cristales a diferentes temperaturas mientras se lleva a cabo el decaimiento nuclear; en las reacciones (n, f) , es difícil controlar la temperatura y mantenerla constante.

Se han hecho varios trabajos sobre el recocido térmico de los fragmentos producidos por la transición isomérica, sin embargo la información que existe sobre ellos es muy confusa. En un trabajo llevado a cabo hace tiempo, por S. Goldhaber, R.S.H. Chiang y J. E. Willard (13), se indica que la retención de ^{80}Br posterior a la transición isomérica del $^{80\text{m}}\text{Br}$ en el bromo tricloro metano sólido, depende de la temperatura a la que el decaimiento radiactivo se lleva a cabo. I.G. Campbell (14) estudió los procesos de la transición isomérica del $^{80\text{m}}\text{Br}$ en cristales de bromato de potasio midiendo la retención del ^{80}Br , pero no encontró ningún efecto de recocido después de haber sometido los cristales a una temperatura de 175° . G. Harbottle (15), llevando a cabo el mismo experimento determinó un valor para la retención del ^{80}Br semejante al informado por I.G. Campbell pero a diferencia de éste, encontró un efecto de recocido muy marcado al calentar los cristales a 98° . G.B. Schmidt y W. Herr (16) encontraron que el rendimiento del ^{80}Br separable de la forma original depende de la temperatura a la que se mantienen los sólidos complejos marcados con $^{80\text{m}}\text{Br}$; para cada una de las sustancias que estudian, el rendimiento es constante hasta cierta temperatura y luego decrece

linealmente. C.H.W. Jones (17), mostró que el recocido térmico de los fragmentos formados por la transición isomérica del ^{80m}Br en cristales de bromato de sodio es complejo. En un principio, el calentamiento de los cristales de bromato de sodio produce un aumento rápido de la retención como en la mayoría de los casos ordinarios descritos en la sección b), sin embargo, a diferencia de éstos, a medida que transcurre el tiempo durante el calentamiento, la retención llega a un máximo y luego disminuye alcanzando finalmente una meseta constante.

El telurio es un elemento particularmente interesante para hacer un estudio de los efectos químicos de la transición isomérica y el recocido térmico asociado, ya que existen varios radioisótopos que decaen por transición isomérica. El comportamiento general de los isómeros del telurio es conocido desde hace tiempo. D. Danczewicz y A. Halpern (18, 19), mostraron el esquema cinético del recocido térmico de los fragmentos formados por la transición isomérica en cristales de telurato de sodio marcados con ^{127m}Te . T. Andersen, L. Johansen y K. Olesen (20) y C.H.W. Jones y J.L. Warren (21), publicaron trabajos basados en el estudio de los efectos de la transición isomérica de ^{127m}Te y ^{129m}Te en ácido telúrico cristalino.

El resultado de todos estos experimentos cabe en un esquema de tres procesos típicos, los fragmentos formados por la transición isomérica pueden dejarse envejecer a una temperatura T_1 mucho más baja que la temperatura de recocido térmico T_2 , en esta forma al comenzar a calentar para recocer térmicamente los fragmentos formados a la temperatura T_1 , se observa el recocido de los fragmentos viejos; pero al ir transcurriendo el tiempo durante el calentamiento se van formando fragmentos nacientes a la temperatura de recocido T_2 . Dependiendo del comportamiento de los fragmentos viejos formados a la temperatura T_1 y los frag-

mentos nacientes formados a la temperatura T_2 se observan los siguientes casos:

1) Si los fragmentos nacientes durante el calentamiento a la temperatura T_2 son más susceptibles al recocido térmico a esta misma temperatura que los fragmentos viejos formados a la temperatura T_1 , se observa que la cinética del recocido térmico de los fragmentos formados por la transición isomérica sigue un patrón como el de la figura 2a. En un principio el recocido térmico sigue el patrón cinético ordinario descrito en la sección b) pero si se mantienen los cristales a la temperatura T_2 hasta que se alcance el equilibrio radiactivo en los cristales, entonces se observa que la retención es mayor que la máxima retención obtenida al recocer los fragmentos envejecidos.

2) en el caso de que los fragmentos nacientes a la temperatura T_2 sean menos susceptibles al recocido térmico que los fragmentos viejos formados a la temperatura T_1 , entonces se observa la cinética del recocido térmico como se muestra en la figura 2b. Al principio del calentamiento, el recocido térmico de los fragmentos viejos formados a la temperatura T_1 crece como en el caso ordinario pero a medida que se van formando los fragmentos nuevos a la temperatura T_2 la retención decrece debido a la presencia de fragmentos nacientes que no son tan sensibles al recocido térmico.

3) Cuando los fragmentos nacientes a la temperatura T_2 son igualmente susceptibles al recocido térmico que los fragmentos viejos formados a la temperatura T_1 , se observa el esquema cinético ordinario del recocido térmico que se muestra en la figura 2c. Es necesario asegurarse que la temperatura T_2 sea mucho mayor que T_1 para poder observar pequeñas desviaciones del esquema cinético ordinario.

La porción R_0P de las curvas 2a y 2b corresponde al recocido de los fragmentos viejos formados a la temperatura T_1 . La porción PQ muestra el aumento o disminución del va

lor de la retención causado por los fragmentos nuevos formados a la temperatura T_2 y se debe a la mayor o menor susceptibilidad de los fragmentos nacientes a ser recocidos a la temperatura T_2 . Las constantes de tiempo del crecimiento o decaimiento se determinan por la vida media de los isómeros nucleares en el estado base.

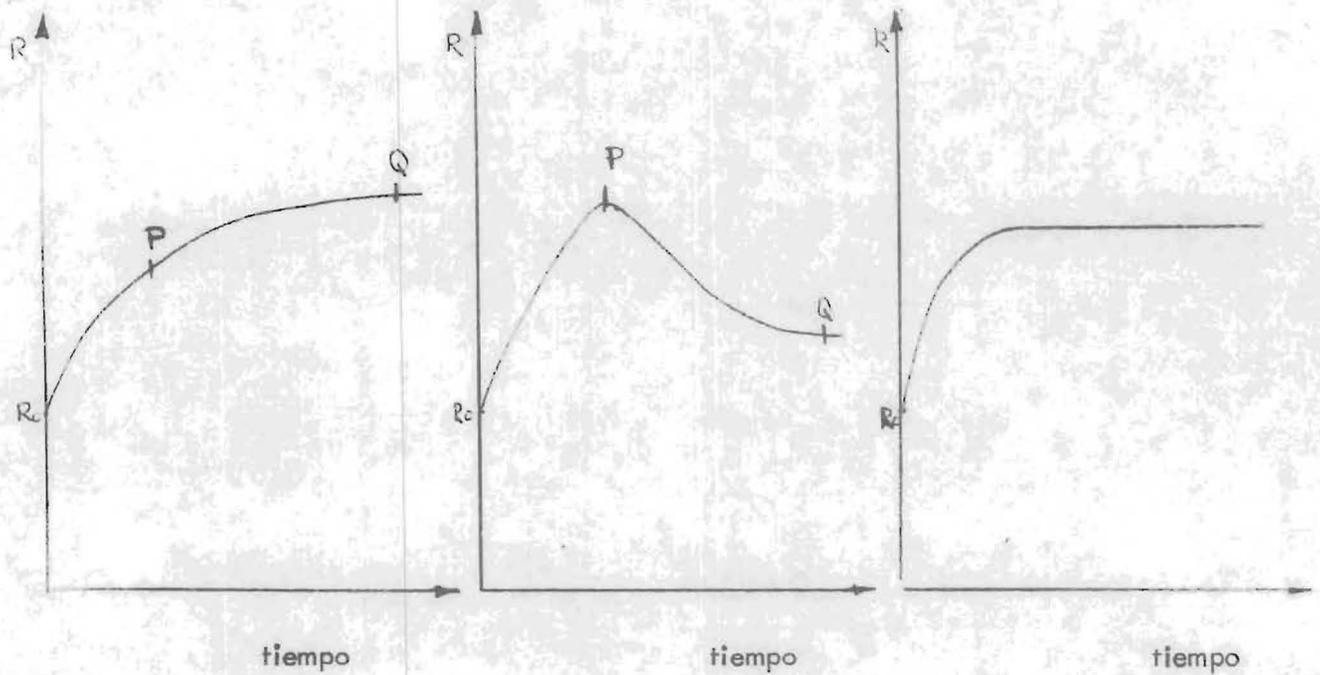


Figura 2.- Las curvas a, b y c muestran el esquema cinético del recocido térmico cuando los fragmentos nacientes son más, menos e igualmente susceptibles al recocido térmico que los fragmentos envejecidos en la red cristalina.

CAPITULO II

EFFECTOS DE LA TRANSICION ISOMERICA DE RADIOISOTOPOS DEL TELURIO EN ACIDO TELURICO

Antes de tratar el tema de los efectos que produce la transición isomérica de estos radioisótopos en moléculas de ácido telúrico, se exponen algunas propiedades del telurio.

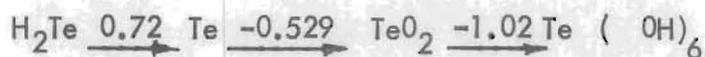
a).- PROPIEDADES DEL TELURIO.

i) PROPIEDADES QUIMICAS Y FISICAS DEL TELURIO.

El telurio tiene el número atómico 52 y pertenece al grupo VI b de la clasificación periódica de elementos; en su forma natural contiene un gran número de isótopos: ^{120}Te , ^{122}Te , ^{123}Te , ^{124}Te , ^{125}Te , ^{126}Te , ^{128}Te , ^{130}Te , de los cuales el más abundante es el ^{130}Te . La tabla I muestra la abundancia de los diferentes isótopos en el telurio natural. La configuración electrónica del átomo libre de telurio es $5s^2 5p^4$ por lo que puede formar compuestos con estados de oxidación -2, +4, +6 y ocasionalmente +2. Los átomos de telurio con valencia +2 se descomponen con el calor dando telurio libre y telurio tetravalente.

Los potenciales de óxido-reducción para el telurio son los siguientes (23):

a) en solución ácida:



b) en solución básica:



Estos potenciales dan una medida de la estabilidad de los diferentes compuestos que se pueden formar con este elemento.

Los compuestos de telurio empleados en este trabajo son el dióxido de telurio (TeO_2) en donde el telurio tiene valencia +4 (Te IV) y el ácido telúrico ($\text{Te}(\text{OH})_6$) en donde el te

TABLA 1

Isótopos estables	Abundancia en la naturaleza % (22)	Isótopos formados y sus esquemas de decaimiento
¹²⁰ Te	0.089	^{121m} Te (154 d) T.I. ¹²¹ Te (17 d) $\xrightarrow{C.E.}$ ¹²¹ Sb estable
¹²² Te	2.46	^{123m} Te (117 d) T.I. ¹²³ Te estable
¹²³ Te	0.87	¹²⁴ Te estable
¹²⁴ Te	4.61	^{125m} Te (58 d) T.I. ¹²⁵ Te estable
¹²⁵ Te	6.99	¹²⁶ Te estable
¹²⁶ Te	18.71	^{127m} Te (109 d) T.I. ¹²⁷ Te (9.4 h) $\xrightarrow{\beta^-}$ ¹²⁷ I estable
¹²⁸ Te	31.79	^{129m} Te (33 d) T.I. ¹²⁹ Te (70 m) $\xrightarrow{\beta^-}$ ¹²⁹ I (1.7x10 ⁷ a) $\xrightarrow{\beta^-}$ ¹²⁹ Xe estable
¹³⁰ Te	34.48	^{131m} Te (30 h) T.I. ¹³¹ Te (25 mn) $\xrightarrow{\beta^-}$ ¹³¹ I (8.05 d) $\xrightarrow{\beta^-}$ ^{131m} Xe (11.8d) T.I. ¹³¹ I (8.05 d) $\xrightarrow{\beta^-}$ ¹³¹ Xe estable

Abundancia relativa de los isótopos en el telurio natural y esquemas de decaimiento de los isótopos del telurio formados por reacciones (n, γ).

lurio tiene valencia $+6$, (Te VI). El dióxido de telurio se usa como un compuesto intermedio para preparar el ácido telúrico y además como portador del Te IV formado por la reacción nuclear.

La molécula de ácido telúrico es muy estable, sin embargo, en soluciones ácidas concentradas se descompone muy fácilmente por lo que es necesario estudiar con cuidado las operaciones químicas previas al análisis de las especies químicas. Una vez escogido el ácido y la concentración con los que se deseen trabajar se debe comprobar experimentalmente que el Te VI no se reduce en ese medio.

Los cristales de ácido telúrico existen en dos formas: la variedad α obtenida por cristalización en ácido nítrico concentrado es cúbica y la variedad β obtenida a partir de soluciones en agua o en ácidos diluidos es monoclinica. Esta última constituye la forma estable a la temperatura ordinaria. Por calentamiento, se puede pasar de la forma cúbica a la forma monoclinica, pero la transformación inversa no se ha podido llevar a cabo. Debido a estas propiedades, el ácido telúrico usado en este trabajo es de la variedad β ya que se desea contar con cristales estables tanto a temperatura ordinaria como a temperaturas más elevadas.

ii) PROPIEDADES NUCLEARES DEL TELURIO.

El telurio natural tiene ocho isótopos estables y por lo tanto su irradiación con neutrones térmicos en un reactor nuclear, produce un gran número de radionúclidos. En la tabla 1 se muestran las diferentes reacciones de formación por captura de neutrones térmicos, así como su modo de desintegración. Se forman seis radioisótopos del telurio y todos decaen por transiciones isoméricas $M4$ con coeficientes de conversión interna muy grandes a sus isómeros en el estado base. En la figura 3 se muestra la gran variedad de momentos angulares de los isómeros nucleares de este elemento y el cambio de ellos en las transiciones isoméricas.

Figura 3. Esquema de los niveles de los isótopos impares del telurio obtenidos en la irradiación del telurio natural por neutrones térmicos.

$^{121}_{70}\text{Te}$
154 dias

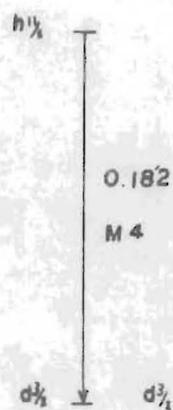
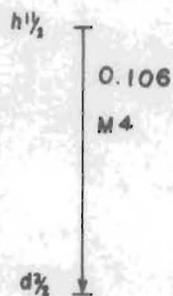
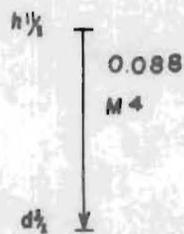
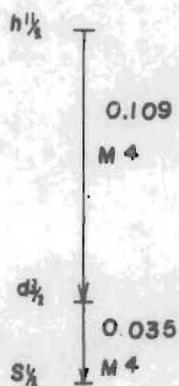
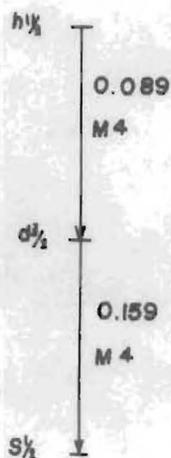
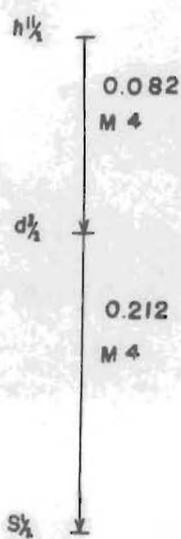
$^{123}_{70}\text{Te}$
117 dias

$^{125}_{70}\text{Te}$
58 dias

$^{127}_{70}\text{Te}$
109 dias

$^{129}_{70}\text{Te}$
33 dias

$^{131}_{70}\text{Te}$
30 horas



MeV

0.3

0.0

Los radioisótopos de este elemento que decaen a estados bases estables son el ^{123m}Te y el ^{125m}Te , en cambio los otros cuatro ^{121m}Te , ^{127m}Te , ^{129m}Te y ^{131m}Te decaen a isómeros radiactivos. Todos los radioisótopos del telurio tienen peso molecular impar y por lo tanto un número impar de neutrones ya que el número de protones que lo caracteriza es par.

Las vidas de los estados excitados de los núcleos dependen de los cambios del momento angular entre estados excitados y estados bases y éstos determinan la naturaleza multipolar de la radiación. Las vidas medias largas de las transiciones isoméricas se deben a que ocurren cambios grandes en el momento angular, por lo que provienen de diferencias grandes de espín entre el estado isomérico y los niveles de menor energía. El proceso de conversión interna es controlado por el tipo multipolar de la transición y cuando la transición radiactiva tiene una probabilidad extremadamente baja, el proceso de conversión interna es lento; por lo tanto si todas las transiciones posibles de un estado excitado son altamente prohibidas, tienen vidas medias muy largas.

b).- TRANSICION ISOMERICA EN ^{121m}Te , ^{127m}Te y ^{129m}Te Y EL EFECTO QUIMICO ASOCIADO.

i) ANTECEDENTES.

Los diagramas de decaimiento de los isómeros metaestables ^{121m}Te , ^{127m}Te y ^{129m}Te están dados en las figuras 4, 5 y 6; los estados metaestables decaen a ^{121}Te , ^{127}Te y ^{129}Te por transiciones isoméricas de 0.082, 0.088 y 0.106 MeV y vidas medias de 154, 109 y 33 días respectivamente. El ^{121}Te se desintegra por captura electrónica con una vida media de 17 días formando ^{121}Sb en cambio el ^{127}Te y el ^{129}Te se desintegran por emisión beta con vidas medias de 9.4 horas y 70 minutos formando ^{127}I y ^{129}I respectivamente.

G.T. Seaborg y sus colaboradores presentaron entre los años 1938 y 1940 una serie de artículos (27-30) en los que estudian la separación de los isómeros nucleares de los radioisótopos del telurio en soluciones acuosas de ácido telúrico; para esto hacen uso de los efectos que producen las transiciones isoméricas de los isómeros metaestables del telurio. El efecto químico se detecta como un cambio de valencia del telurio que pasa de Te VI a Te IV y da lugar a la formación de un compuesto químico nuevo, el ácido teluroso, el cual se puede separar fácilmente del compuesto original. Los experimentos que llevaron a cabo muestran que tanto para el ^{127}Te como para el ^{129}Te , el efecto de reducción del ácido telúrico a ácido teluroso se lleva a cabo con un rendimiento muy cercano a 100%.

Estos investigadores sugirieron un mecanismo para explicar los cambios químicos que resultan de las transiciones isoméricas; al emitirse la radiación gama de la transición, el retroceso que sufre el núcleo está lejos de tener la suficiente energía para romper las ligaduras químicas ordinarias; sin embargo, cuando esta radiación es convertida internamente, se emiten electrones extranucleares de las primeras capas electrónicas. Este proceso provoca la crea

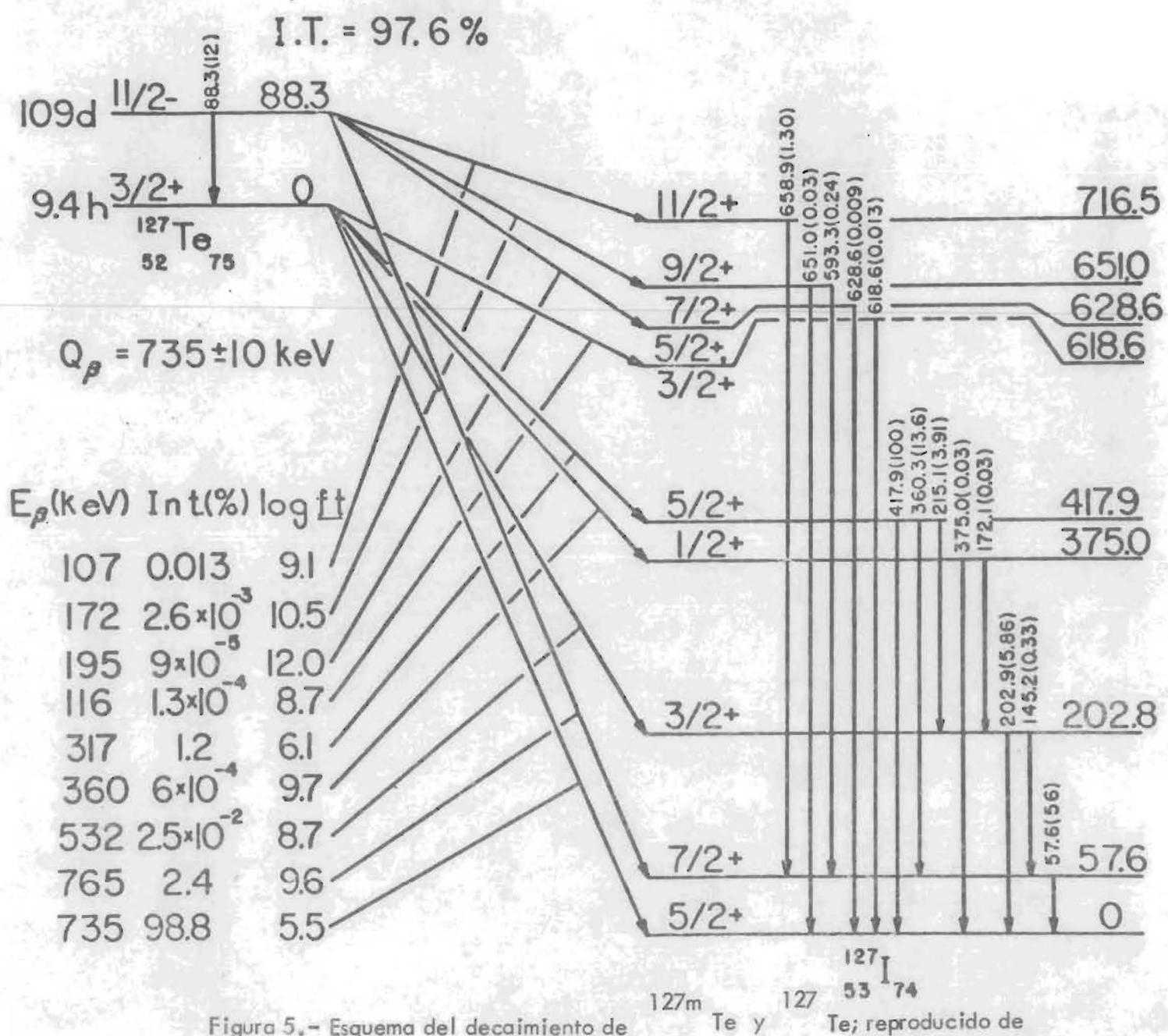


Figura 5.- Esquema del decaimiento de ^{127m}Te y ^{127}Te ; reproducido de MIT-905-154, 1969 (25).

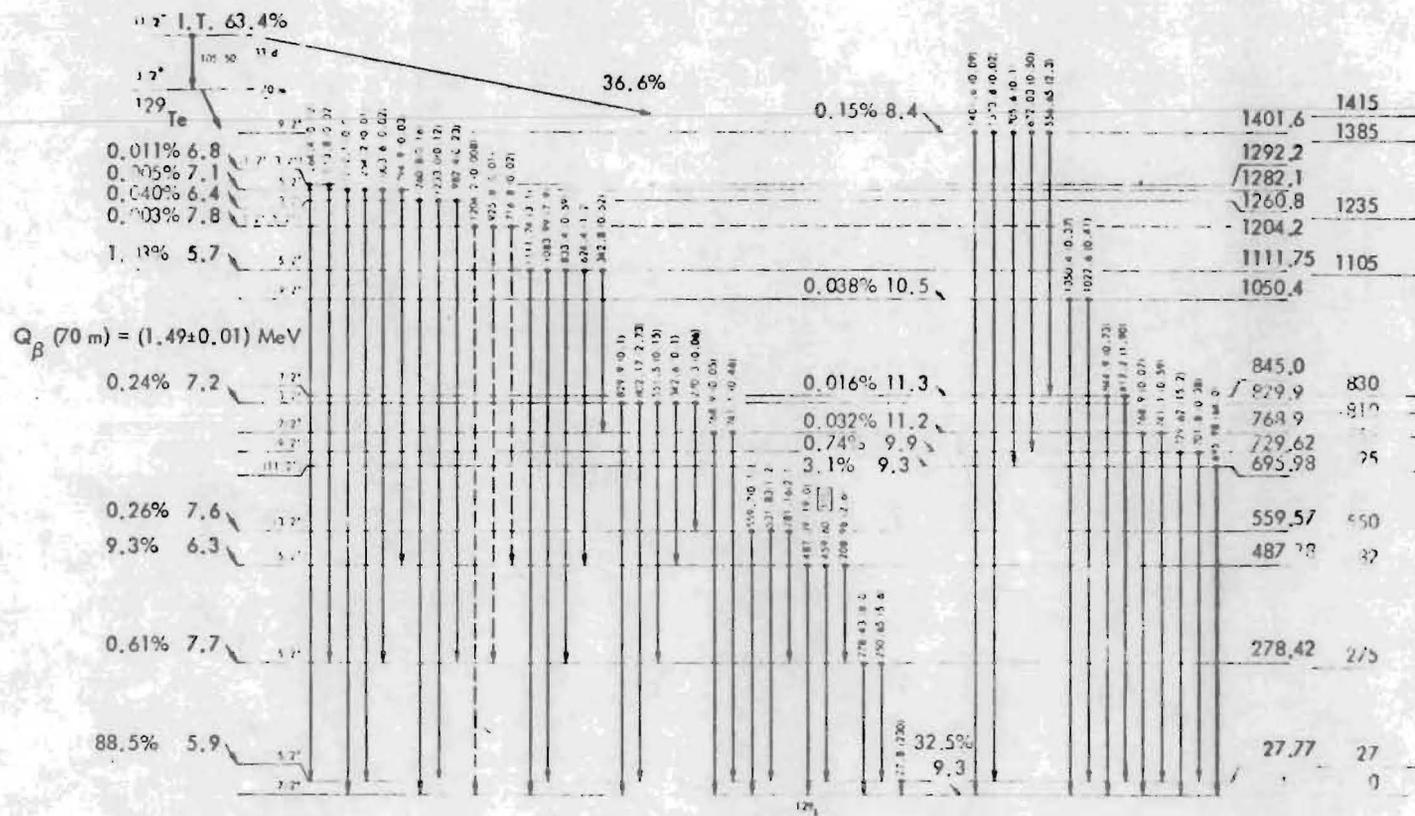


Figura 6.- Esquema del decaimiento de $^{129\text{m}}\text{Te}$ y ^{129}Te ; reproducción de W.C. Dickinson,

S.D. Bloom y L.G. Mann, Nuclear Phys. Vol. A-123, 481, 1969 (26).

ción de vacancias en otras capas electrónicas del átomo (efecto Auger) con la consiguiente pérdida de electrones de la periferia, lo que causa grandes disturbios en la molécula. En esta forma, el cambio químico puede ocurrir sólo cuando la radiación gama es internamente convertida. Experimentalmente esto se demostró (31) en el caso del dietilo de cinc gaseoso marcado con ^{69m}Zn , en el que no se destaca ningún cambio químico después de que el isómero metaestable decae por una transición de 0.44 Mev que tiene un coeficiente de conversión interna muy pequeño, contrastando con los compuestos de dietilo de telurio gaseosos marcados con ^{127m}Te y ^{129m}Te en los que los cambios químicos son fácilmente detectados.

R.R. Williams (32) estudió también los efectos de las transiciones isoméricas del ^{127m}Te y ^{129m}Te en las soluciones de ácido telúrico en ácido clorhídrico y observó resultados muy diferentes a los encontrados en los trabajos mencionados anteriormente. Obtuvo una reducción de ácido telúrico a ácido teluroso con un rendimiento máximo de 57% para el ^{129}Te y de 85% para el ^{127}Te .

Este mismo experimento llevado a cabo por M. Bertet y R. Muxart (33) dió un rendimiento máximo de 41.5% para el ^{129}Te en las soluciones de ácido telúrico en ácido clorhídrico.

A.N. Murin y sus colaboradores (34) estudiaron también la separación de los isómeros nucleares del ^{127}Te ; usaron soluciones y cristales de dimetilnitrato de telurio obteniendo un cambio químico para el ^{127}Te de 94 y 80% en las soluciones y cristales respectivamente.

La discrepancia de los resultados fue estudiada por R.L. Hahn (35, 36) quien analizó cuantitativamente los efectos de la transición isomérica del ^{127m}Te y ^{129m}Te en diferentes soluciones de ácido telúrico. En medios ácidos de pH bajo obtuvo efectivamente una reducción del ácido telúrico de aproximadamente 100% y al disminuir la acidez observó un menor rendi-

miento en la formación del ácido teluroso. Para el ^{127m}Te observó en un medio acuoso un rendimiento de 76% y en un medio de hidróxido de sodio, un rendimiento entre 77.8 y 56.4% dependiendo de la concentración de la solución. Demostró, además, que los resultados obtenidos por R.R. Williams no son correctos por no haber considerado las diferentes eficiencias de los contadores para las partículas beta de diferentes energías que fueron observadas para llevar a cabo los cálculos de la retención. Es posible que por la misma razón los resultados de M. Bertet y R. Muxart sean tan bajos para la retención del ^{129}Te en las soluciones de ácido telúrico.

Posteriormente estos efectos fueron medidos en cristales de ácido telúrico por T. Andersen, L. Johansen y K. Olesen (20) y C.H.W. Jones (21). Los primeros estudiaron el efecto de la transición isomérica del ^{127m}Te y el recocido térmico de los fragmentos formados en estos eventos y el segundo llevó a cabo este trabajo para el ^{129m}Te .

ii) CONDICIONES NECESARIAS PARA REALIZAR LA MEDICION DE LOS EFECTOS QUIMICOS DE LA TRANSICION ISOMERICA.

Para medir los efectos químicos producidos por una transición isomérica por métodos radioquímicos, se necesita tener isómeros nucleares que llenen ciertas condiciones tanto en sus propiedades químicas como en sus propiedades nucleares. Es necesario disponer de una técnica de análisis conveniente, eficaz y rápida para separar el compuesto original de las especies químicas nuevas formadas en el transcurso de la transición; la ausencia de reacciones de intercambio químico e isomérico, debe ser verificada ya que se desea medir exclusivamente el efecto de la transformación nuclear.

El isómero nuclear en su estado base debe ser radiactivo, de otra manera no se puede detectar ya que se produce en muy pequeñas cantidades; además debe emitir radiación fá

cil de identificar y discriminar de la radiación del isómero metaestable.

Es conveniente que la vida media del isómero metaestable sea suficientemente larga para que pueda llevarse a cabo el proceso de la preparación de las moléculas que se deseen estudiar; una condición crítica para este experimento es la vida media del isómero en el estado base ya que si es demasiado corta, las formas químicas no pueden ser analizadas con precisión, si es demasiado larga, las especies químicas nuevas producidas por la transición isomérica se forman muy lentamente y en este último caso es necesario esperar un tiempo demasiado largo para que se forme una cantidad apreciable del elemento en su nuevo estado químico.

Los isómeros nucleares de los isótopos del telurio de peso 123 y 125 no llenan los requisitos pedidos ya que los estados base a que decaen los isómeros metaestables no son radiactivos. Solamente hay cuatro isómeros metaestables que decaen a estados base radiactivos: ^{121m}Te , ^{127m}Te , ^{129m}Te y ^{131m}Te . El isótopo de peso 131 es difícil de estudiar ya que la vida media del isómero metaestable es muy corta.

Los isótopos de peso 127 y 129 son muy convenientes por las vidas medias de los isómeros metaestables y de los isómeros en su estado base: $^{127m}\text{Te}(109 \text{ d})$ $^{127}\text{Te}(9.4 \text{ h})$ y $^{129m}\text{Te}(33 \text{ d})$ $^{129}\text{Te}(70 \text{ m})$; pero el isótopo de peso 121 se puede usar sólo para algunos estudios ya que aunque la vida media del isómero metaestables es adecuada, la vida media del isómero en el estado base es muy larga: $^{121m}\text{Te}(154 \text{ d})$ $^{121}\text{Te}(17 \text{ d})$.

Estos isómeros decaen a núcleos que son emisores β y en la radiación emitida se distingue fácilmente la que proviene de cada uno de ellos, lo que permite identificarlos.

Los experimentos llevados a cabo en este trabajo y que se detallan en el Capítulo III, muestran que las especies químicas Te VI de la molécula original y Te IV formado por

la transición isomérica, se pueden separar fácil y rápidamente usando técnicas de extracción por solventes (37).

Por todo lo anterior, se concluye que los isótopos del telurio de peso 121, 127 y 129, son adecuados para llevar a cabo los estudios sobre los efectos de la transición isomérica y el recocido térmico asociado en cristales de ácido telúrico.

CAPITULO III

EXPERIMENTOS

En este capítulo se describen los métodos experimentales utilizados en el trabajo y los cálculos llevados a cabo para obtener la retención en las muestras medidas.

El propósito del experimento es medir los efectos de las transiciones isoméricas del ^{121m}Te , ^{127m}Te y ^{129m}Te en el ácido telúrico, los que se manifiestan como alteraciones en la distribución electrónica de los átomos de telurio y se detectan al disolver los cristales como cambios de valencia $+3$ a valencia $+4$. Se desea además medir el efecto del recocido térmico de los fragmentos formados por la transición isomérica en los cristales de este compuesto químico.

Para obtener ácido telúrico marcado con los isómeros nucleares mencionados; se usó telurio natural irradiado por neutrones térmicos y después de purificarlo se prepararon los cristales de ácido telúrico.

a) MATERIALES Y EQUIPO

El telurio natural de 99.5% de pureza de Fairmount Chemical Co. se irradió con neutrones térmicos durante 72 horas con un flujo aproximado de $2 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2\text{s}$. La irradiación de este material se hizo en el reactor Triga Mark III del Centro Nuclear de México.

Los reactivos químicos usados son: ácido clorhídrico y ácido nítrico, agua oxigenada al 30%, hidróxido de sodio, naranja de metilo, telurio natural, carbón activado y fosfato de tributilo.

En el laboratorio se preparó dióxido de telurio como se menciona en la sección d) y a partir de éste una solución portadora de dióxido de telurio en ácido clorhídrico cuatro normal de 0.1 mg/ml. Además del material ordinario de laboratorio, se usaron tubos de ensayo de co

bre de 15 x 120 mm.

El equipo de conteo usado consta de un analizador multicanal de 400 canales TMC con un cristal de Ge-Li

b) IRRADIACION DEL TELURIO NATURAL E IDENTIFICACION DE LOS RADIOISOTOPOS DEL TELURIO

Los isómeros metaestables ^{121m}Te , ^{127m}Te y ^{129m}Te , son producidos, junto con otros radionúclidos, por la irradiación de veinte gramos de telurio natural en el reactor nuclear de Salazar; a pesar de que la vida media de estos isómeros es bastante larga, de 154, 109 y 33 días respectivamente, después de una irradiación de 72 horas se obtuvo una cantidad suficiente de ellos para poder trabajar en el laboratorio durante el tiempo requerido. En la tabla 2 se muestra la actividad de los diferentes radionúclidos formados por la irradiación del telurio natural. Los isómeros nucleares ^{121}Te , ^{127}Te y ^{129}Te tienen respectivamente vidas medias de 17 días, 9.4 horas y 70 minutos, por lo que la cantidad de ellos producido en el reactor nuclear es mucho mayor que la de los respectivos isómeros metaestables. Sin embargo, en menos de tres días, el ^{127m}Te y el ^{129m}Te alcanzan el equilibrio radiactivo con sus respectivos isómeros en el estado base, no así el ^{121m}Te que necesita de más de cinco meses para estar en equilibrio con el ^{121}Te . Las energías gama de los radioisótopos del telurio (tabla 3) muestran que los isómeros metaestables son fácilmente distinguibles de los isómeros en su estado base ya que la mayoría de los primeros tiene picos de energía en el intervalo de bajas energías, en cambio los isómeros en el estado base tienen picos de energía principales mayores de 0.400 MeV.

El analizador multicanal se calibró para medir energías mayores de 0.250 MeV ya que los experimentos que interesan en este trabajo se pueden llevar a cabo estudiando únicamente el comportamiento de los isómeros en el estado base.

La figura 7 de la sección c) muestra los espectros de energías gama del telurio natural irradiado y del telurio purificado que se midieron con la ayuda de un cristal de Ge-Li.

TABLA 2

Isótopo irradiado	Abundancia % (22)	Sección eficaz de activación (Barns) (22, 38)	Isótopo formado	Vida Media	Decae a	Vida Media	Actividad producida (mCi)
^{120}Te	0.089	0.34	$^{121\text{m}}\text{Te}$	154 d	^{121}Te	17 d	0.022
		2.0	^{121}Te	17 d	^{121}Sb	est.	1.113
^{122}Te	2.26	1.1	$^{123\text{m}}\text{Te}$	117 d	^{123}Te	est.	2.545
^{124}Te	4.61	0.04	$^{125\text{m}}\text{Te}$	58 d	^{125}Te	est.	0.341
^{126}Te	18.71	0.135	$^{127\text{m}}\text{Te}$	109 d	^{127}Te	9.4 h	2.467
		0.9	^{127}Te	9.4 h	^{127}I	est.	856.612
^{128}Te	31.79	0.014	$^{129\text{m}}\text{Te}$	33 d	^{129}Te	70 m	1.383
		0.155	^{129}Te	70 m	^{129}I	1.7×10^7	252.089
^{130}Te	34.48	0.040	$^{131\text{m}}\text{Te}$	30 h	^{131}Te	25 m	56.006
		0.22	^{131}Te	25 m	^{131}I	8.05 d	370.589
			^{131}I	8.05 d	^{131}Xe	est.	86.506

Radiactividad de los principales radionúclidos producidos por la irradiación de 20 gramos de telurio natural con neutrones térmicos.

TABLA 3

RADIONUCLIDOS	ENERGIA (MeV)
^{121m}Te	1) 0.212(82%), 1.10(3%)
^{121}Te	1) 0.508(18%), 0.573(80%)
^{123m}Te	1) 0.159(84%)
^{125m}Te	1) 0.035(7%), 0.110(0.3%)
^{127m}Te	1, 2) 0.058(0.19%), 0.088(0.08%) 0.659(0.004%)
^{127}Te	1, 2) 0.058(0.010%), 0.203(0.03%) 0.360(0.05%), 0.418(0.3%)
^{129m}Te	3, 4) 0.106(3.0), 0.557(2.3), 0.696(64), 0.730(15.6), 0.817(1.7), 0.845(0.7)
^{129}Te	3, 4) 0.078(230), 0.209(2.6) 0.251(5.6), 0.278(8.0), 0.460(100.0) 0.487(19.0), 0.802(2.73), 1.084(7.9) 1.112(3.1)
^{131}I	1) 0.080(2.6%), 0.284(5.4%), 0.364(82%), 0.637(6.8%), 0.723(1.6%)

Energía gama de los picos principales de radionúclidos formados por la irradiación del telurio natural con neutrones térmicos presentes después de dos meses de decaimiento. Las cantidades en los paréntesis indican las intensidades de la radiación como porcentajes del decaimiento total o como intensidades relativas de la radiación gama emitida.

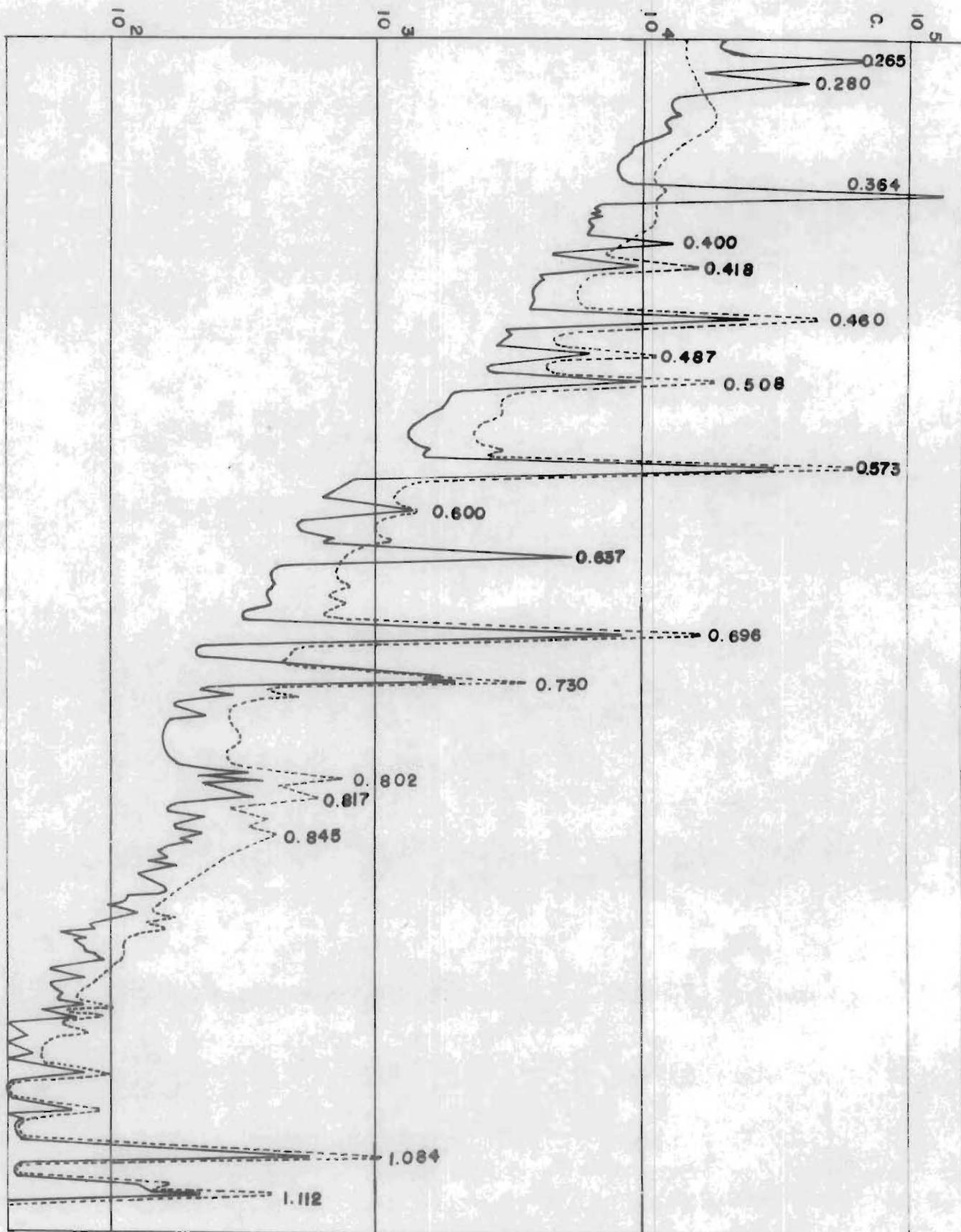
1) Referencia (24) 2) Referencia (25) 3) Referencia (26) 4) Referencia (39)

Figura 7.- Espectros de energía gama de telurio natural irradiado en un reactor nuclear.

a) — después de dos meses de decaimiento. b) — — después de la purificación.

Las actividades relativas de telurio correspondientes a las dos curvas son diferentes.

E. (MeV)



En ella se notan claramente los picos de energía correspondientes a los tres isótopos que se estudian en este trabajo; los picos de energía de 0.573 del ^{121}Te , 0.418 del ^{127}Te y 0.460 del ^{129}Te son fácilmente distinguibles entre sí.

c) PURIFICACION RADIOQUIMICA DE TELURIO NATURAL IRRADIADO.

Las impurezas radiactivas de vidas medias largas que aparecen en el telurio natural irradiado en el reactor, se eliminaron por adsorción de las impurezas en carbón activado (40).

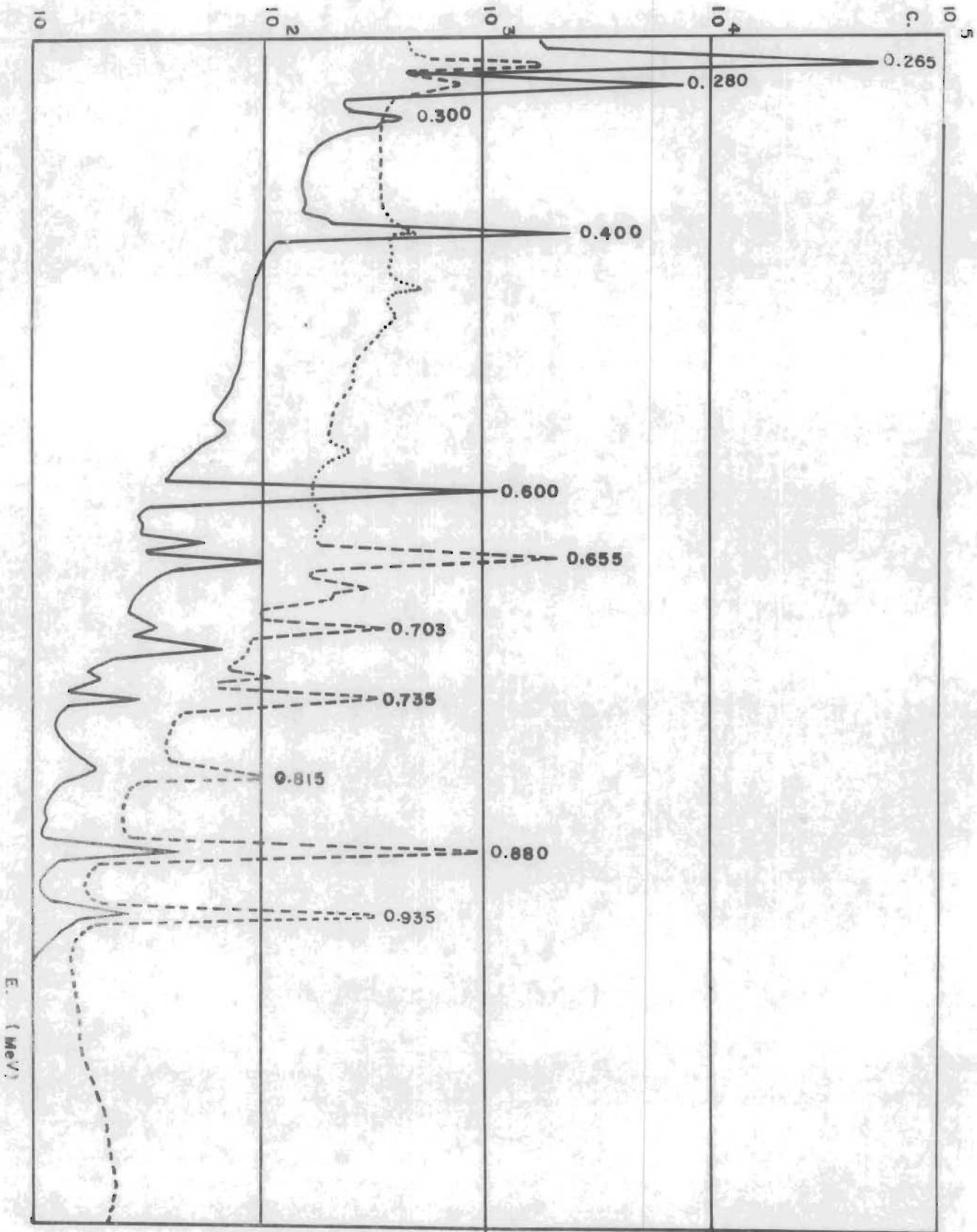
La irradiación del telurio natural con neutrones térmicos produce un gran número de radioisótopos tanto por capturas radiativas como por el decaimiento de los radioisótopos formados en otros radionúclidos; también se forman impurezas desconocidas que se necesitan eliminar. Las actividades de los radioisótopos de vidas medias cortas, se eliminaron dejando decaer las muestras durante dos meses, al cabo de este tiempo se contaron en el analizador multicanal obteniéndose el espectro de energía gama mostrado en la curva a de la figura 7, en donde se distinguen los picos de energía del yodo 131 (tabla 3). El yodo se elimina disolviendo la muestra de 20 gramos de telurio irradiado en 30 mililitros de ácido nítrico y 50 mililitros de ácido clorhídrico; y evaporando la solución a sequedad; en esta forma se eliminó completamente el yodo formado por las reacciones nucleares.

Para eliminar las impurezas radiactivas de vidas medias largas se procedió en la siguiente forma: el residuo de telurio obtenido después de la eliminación del yodo, se disolvió en ácido clorhídrico dos normal, se agitó con 10 gramos de carbón activado, se filtró y se repitió la operación otras dos veces; en cada extracción el carbón adsorbió más del 95% de las impurezas presentes sin retener el telurio por lo que al cabo de tres purificaciones se obtuvo un producto con menos del 0,02% de las impurezas originales. En la figura 7, curva b, se muestra el espectro característico de la muestra irradiada y purificada, en donde se observan solamente los picos de energía de los radioisótopos del telurio.

Las fracciones de carbón activado se contaron durante 10 minutos en el analizador

multicanal. En la figura 8 se muestra el espectro de energías gama de las impurezas radiactivas adsorbidas en el carbón. El pico de energías gama de 0.60 Mev, se usó para calcular la eficiencia de la purificación.

Figura 8.- Espectro de energías gama de impurezas extraídas con carbón. a) -- después de dos meses de decaimiento; b) — después de dos años de decaimiento. Las actividades relativas de las impurezas correspondientes a las dos curvas son diferentes.



d) PREPARACION DEL ACIDO TELURICO.

El telurio se disuelve en ácido nítrico y ácido clorhídrico formando un compuesto en el que este elemento actúa con valencia + 4; después de la purificación del telurio natural es necesario oxidarlo de la forma Te IV a Te VI para poder obtener finalmente el ácido telúrico.

El método usado para obtener los cristales de ácido telúrico es el siguiente:

La solución obtenida después de la purificación del telurio se evaporó a sequedad y se le agregó ácido nítrico con el objeto de formar dióxido de telurio; el exceso de ácido se evaporó y el residuo se lavó con agua; para eliminar las impurezas químicas, se disolvió el dióxido de telurio en hidróxido de sodio uno normal y se filtró, se precipitó con solución uno normal de ácido nítrico usando naranja de metilo como indicador, se filtró, se lavó varias veces con agua y se secó en la estufa a 100°C.

El ácido telúrico se preparó por el método descrito por H.J. Horner y G.W. Leonard (41): el dióxido de telurio preparado en la forma descrita anteriormente, se oxidó por medio de una solución de 75 mililitros de hidróxido de amonio y 10 mililitros de agua oxigenada al 30%, la mezcla se calentó en un baño de agua caliente (90°C) hasta que el volumen se redujo a 15 mililitros; se le agregaron 10 mililitros de ácido nítrico y se dejó en reposo durante 24 horas hasta la formación de los cristales de ácido telúrico; se separó el exceso de ácido nítrico y los cristales se purificaron por medio de una recristalización en agua; se secaron a 40°C y se colocaron en un desecador con "gel de sílice" con el objeto de evitar la acción de la humedad del aire. De acuerdo con N.E. Erikson y A.G. Maddock (42) por este procedimiento se obtienen cristales monoclinicos de $\text{Te}(\text{OH})_6$. Después de calentamientos a 40°, 65° y 90°C durante 4 días, los cristales de ácido telúrico no su-

frieron cambios químicos ya que no se detectaron pérdidas en el peso de los cristales excepto a 90°C que produjo una pérdida mínima de 0,05%. Las muestras calentadas a esta última temperatura fueron más difíciles de disolver que las muestras no calentadas.

e) SEPARACION DE LAS FORMAS Te IV Y Te VI

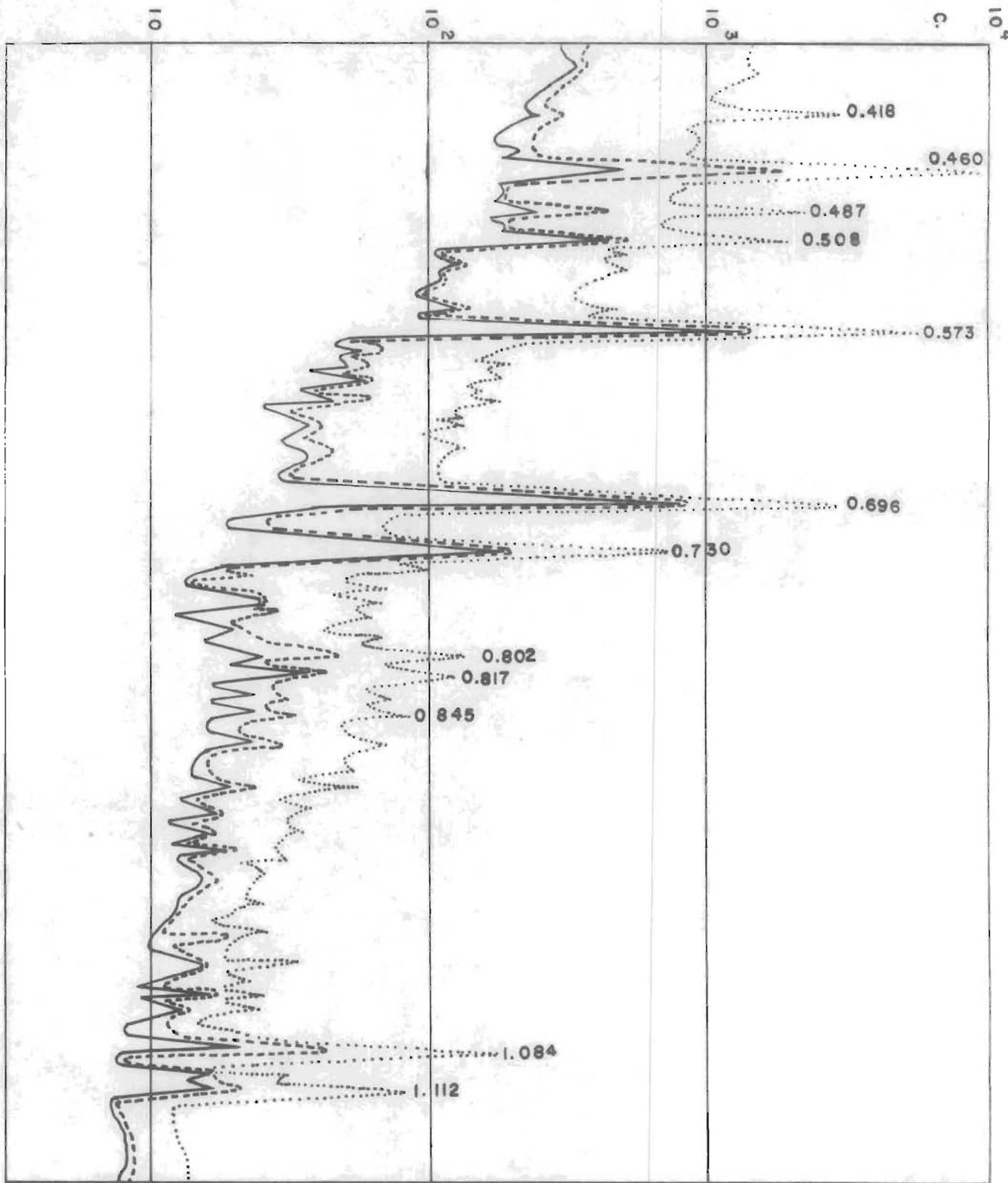
La separación de las formas Te IV y Te VI en los cristales de ácido telúrico requiere en primer lugar un medio de disolución en el que no exista intercambio químico entre estas dos formas del telurio y a continuación el uso de una técnica adecuada de separación. En este trabajo se usó el procedimiento de extracción por solventes propuesto por Inanida Mariko (37). Según este autor se pueden separar las formas Te IV y Te VI por extracción por solventes con fosfato de tributilo puro en un medio de ácido clorhídrico de tres a seis normal. Por otra parte, M.W. Hanson y T.C. Hoering (43) determinaron el intercambio entre el Te IV y el Te VI en el sistema $\text{TeO}_2/\text{Te}(\text{OH})_6$ en solución ácida. Encontraron que tanto el ácido clorhídrico seis normal como el de mayor concentración, reducen el Te VI tan rápidamente a Te IV que la reacción no puede ser estudiada en este medio. Debido a esto la extracción debe llevarse a cabo en un medio de ácido clorhídrico de concentración controlada. Para llevar a cabo esta separación química se usó ácido clorhídrico cuatro normal ya que en este medio no hay intercambio entre el Te IV y el Te VI. Esto se comprobó experimentalmente en este trabajo como puede verse en la figura 9 ya que no aparecen los picos de energía gama pertenecientes a isómeros metaestables en la fracción que contiene el Te IV.

El método seguido para llevar a cabo la separación química es el siguiente:

400 miligramos de cristales de ácido telúrico sometidos al tratamiento térmico que se describe en la sección f), se disolvieron en 30 mililitros de solución portadora de TeO_2 y se separaron las especies Te IV y Te VI por extracción por solventes con fosfato de tributilo puro. La solución se agitó con 10 mililitros de este solvente en un embudo de separación durante un minuto; la fase acuosa separada se agitó una vez más con 10 mililitros de fosfato de tributilo y las fases orgánicas se lavaron con 10 mililitros de ácido clorhídrico cuatro normal. Ambas fases

Figura 9.- Espectro de energías gama de un patrón de ácido telúrico en equilibrio radiactivo y de la especie Te IV. a) ... Espectro de la solución patrón. b) — Espectro de la especie Te IV medido 44 minutos después de la separación radioquímica. c) - - Espectro de la especie Te IV medido 207 minutos después de la separación radioquímica.

E. (MeV)



orgánicas se mezclaron y el ácido clorhídrico usado para el lavado se agregó a la fase acuosa. El Te IV se encontró en la fase orgánica y el Te VI en la fase acuosa. En cada una de las extracciones con fosfato de tributilo, se separó más del 97% del telurio tetravalente por lo que al cabo de las dos extracciones se separó más del 99.9% del Te IV presente. La cantidad de ácido telúrico necesaria para el estudio lo determina la sensibilidad del detector usado, ya que los cristales de ácido telúrico están marcados con una fracción muy pequeña de átomos radiactivos.

Una fracción de los átomos del isómero en el estado base, se encuentra en estado de valencia + 4, mientras que todos los átomos de los isómeros metaestables permanecen con valencia + 6. Experimentalmente esto se revela, por el crecimiento de la actividad de la porción acuosa (Te VI) hasta que se establece el equilibrio radiactivo entre los isómeros en el estado base y los isómeros metaestables y por el decaimiento con vidas medias de 17 días, 9.4 horas y 70 minutos de la actividad de la fracción orgánica (Te IV), ya que en esta fracción se encuentran sólo los isómeros en su estado base.

La fracción de isómeros en el estado base que permanece como telurio hexavalente en la fase acuosa corresponde a los fragmentos que quedan en una forma química inseparable de la forma original. Tanto el crecimiento como el decaimiento radiactivos pueden ser tomados como una medida de la separación obtenida.

f) DETERMINACION DE LA RETENCION.

La retención en los cristales de ácido telúrico se determinó en dos casos, cuando el recocido térmico es simultáneo con la transición isomérica y cuando es posterior a esta transformación nuclear. Se midió además el efecto químico producido en las soluciones de ácido telúrico en ácido clorhídrico de diferentes concentraciones y en solución portadora de TeO_2 . Los resultados de los experimentos dan información principalmente para los isótopos de peso 127 y 129 ya que la vida media del isótopo de peso 121 en su estado base es muy larga, 17 días, por lo que se necesita mucho tiempo para establecer el equilibrio radiactivo en los cristales de ácido telúrico.

i) RETENCION CUANDO EL RECOCIDO TERMICO SE EFECTUA SIMULTANEAMENTE CON LA TRANSICION ISOMERICA.

Los cristales de ácido telúrico se mantuvieron a una temperatura fija durante el tiempo necesario para que se estableciera el equilibrio radiactivo en los cristales; en esta forma se observó el recocido térmico simultáneo a la transición isomérica. Las muestras de ácido telúrico de aproximadamente 400 miligramos preparados en la forma descrita en la sección d) se mantuvieron a -193°C , temperatura ambiental, 40° , 65° y 90°C . Una vez alcanzado el equilibrio radiactivo, los cristales se disolvieron en 30 mililitros de solución portadora de TeO_2 y se separaron las especies Te IV y Te VI por medio de técnicas de extracción por solventes descritos en la sección e). Los procesos de disolución y separación deben llevarse a cabo rápidamente para evitar que en las soluciones ocurran efectos posteriores importantes de crecimiento y decaimiento radiactivos.

El lapso de tiempo transcurrido después de la disolución de los cristales produce un efecto que se determinó separando las especies Te IV y Te VI de una muestra de ácido telúrico

en una solución portadora de TeO_2 . Los resultados del capítulo IV muestran que para el ^{127}Te y el ^{129}Te , la probabilidad de obtener estos isómeros en el estado tetravalente es muy grande. La fracción Te VI se midió inmediatamente después de la separación radioquímica en el analizador multicanal para evitar efectos posteriores de crecimiento y decaimiento radiactivos y se comparó con una solución patrón de ácido telúrico en equilibrio radiactivo. Posteriormente, con los datos obtenidos de estas mediciones se calculó la retención por el método descrito en la sección h).

ii) RETENCION CUANDO EL RECOCIDO TERMICO ES POSTERIOR A LA TRANSICION ISOMERICA.

Los cristales de ácido telúrico se mantuvieron a una temperatura baja T_1 durante el tiempo necesario para que se estableciera el equilibrio radiactivo en los cristales y posteriormente se sometieron a una temperatura mayor T_2 durante tiempos relativamente cortos. En esta forma se estudió el recocido térmico a la temperatura T_2 posterior a la transición isomérica llevada a cabo a la temperatura T_1 .

Las muestras de ácido telúrico de aproximadamente 400 miligramos se mantuvieron a la temperatura T_1 en nitrógeno líquido y temperatura ambiental, en el caso de las muestras enfriadas en nitrógeno líquido, se colocaron en tubos de ensaye de cobre con tapones de hule. Las muestras se recoció en baños de agua a las temperaturas T_2 de 18° , 40° , 65° y 90°C durante tiempos que variaban entre 2 y 30 minutos y las especies Te IV y Te VI se separaron por extracción con solventes en la forma indicada anteriormente. La medición de cada muestra se efectuó en la misma forma que en el caso anterior y posteriormente con los datos obtenidos de estas mediciones se calculó la retención en la forma descrita en la sección h).

iii) RETENCION EN SOLUCIONES DE ACIDO TELURICO.

Las muestras de 400 miligramos de ácido telúrico se disolvieron en ácido clorhídrico de diferentes concentraciones, desde 0.001 normal hasta 3 normal y en solución portadora de TeO_2 . Las soluciones se mantuvieron a temperatura ambiental durante un tiempo conveniente para que se estableciera el equilibrio radiactivo y se separaron las especies Te IV y Te VI por el método ya descrito. La medición de las muestras y el cálculo del efecto químico producido se llevó a cabo en la forma mencionada anteriormente.

g) MEDICION DE LA RADIATIVIDAD DE LOS ISOMEROS NUCLEARES ^{121}Te , ^{127}Te Y ^{129}Te .

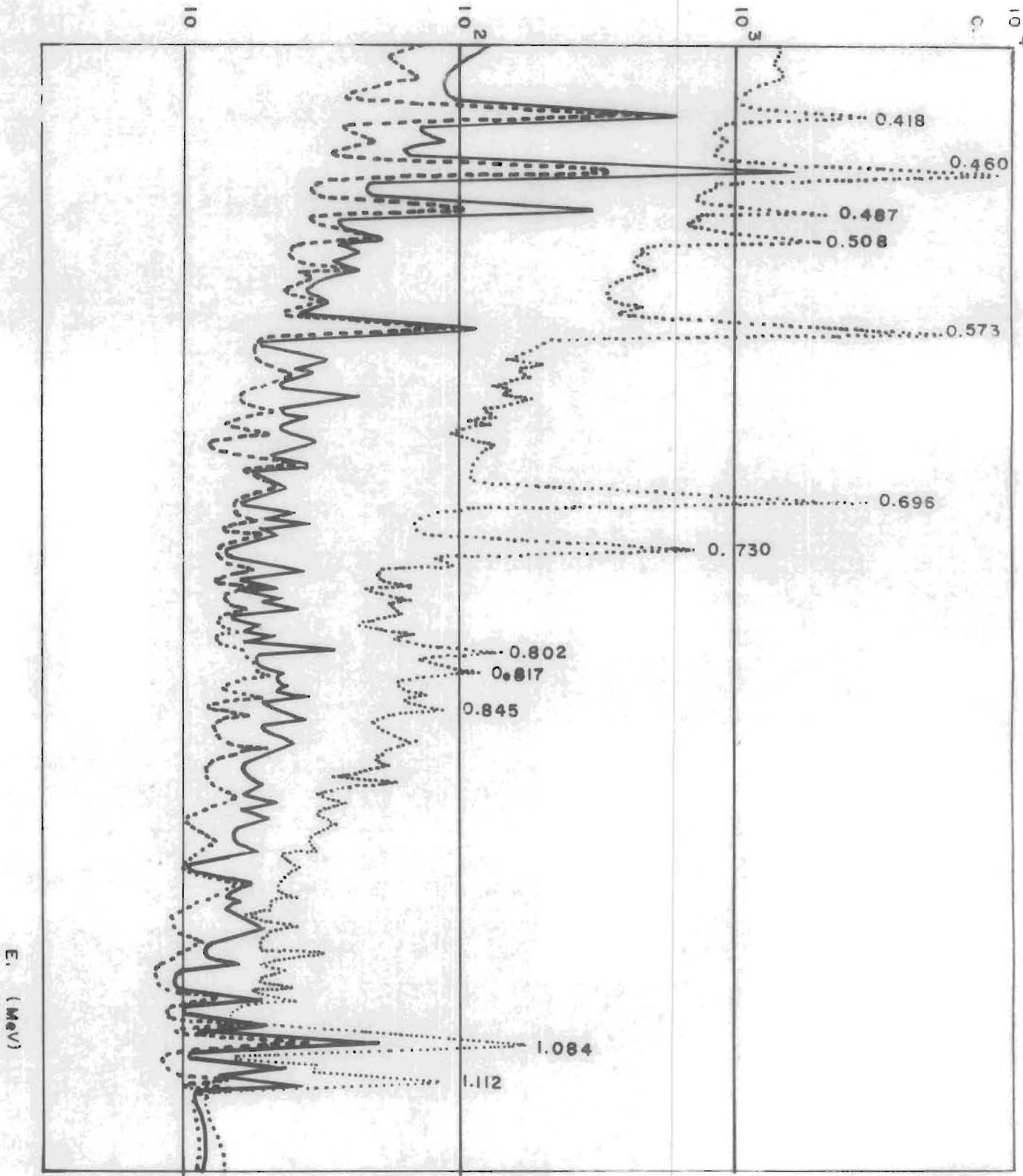
La medición de la actividad de los radionúclidos se hizo por medio de espectroscopía gama usando un detector de estado sólido. La ventaja que presenta esta técnica estriba en la posibilidad de medir los diferentes radioisótopos del telurio en una misma muestra de ácido telúrico ya que la magnífica resolución del detector permite observar picos de energía muy cercanos entre sí.

El analizador de 400 canales acoplado a un detector de Ge-Li, se calibró para medir radiaciones gama de energías mayores de 0.250 MeV; en esta forma los radioisótopos que interesan en este trabajo fueron identificados ya que todos tienen picos en este intervalo de energías y no se traslapan tanto como en el de bajas energías. La actividad de las muestras se determinó por conteos durante diez minutos.

En la figura 7 se muestran los espectros de energía gama de las muestras de telurio irradiado. El espectro a corresponde a la muestra irradiada después de dos meses de espera, tiempo que se dejó transcurrir para eliminar los radioisótopos de vidas medias cortas; se distinguen principalmente los picos de energía del ^{131}I (tabla 3). El espectro b, corresponde al telurio purificado por el método descrito en la sección c); esta curva muestra el espectro de energías gama del telurio irradiado purificado; se distinguen los picos de energía de 0.364, 0.418, 0.460, 0.487, 0.508, 0.573, 0.637, 0.696, 0.730, 0.802, 0.817, 1.084 y 1.112 MeV.

Después de la separación de las fracciones Te IV y Te VI por extracción con solventes por el método descrito en la sección e), las actividades de las dos fracciones, orgánica y acuosa respectivamente, se contaron durante diez minutos con ayuda del analizador multicanal. En las figuras 9 y 10 se muestran sus espectros de energía gama respectivos a diferen

Figura 10.- Espectros de energía gama de un patrón de ácido telúrico en equilibrio radiac_ tivo y de la especie Te VI. a) . Espectro de la solución patrón. b) --- Espec_ tro de la especie Te VI medido 14 minutos después de la separación radioquími_ ca. c)- Espectro de la especie Te VI medido 174 minutos después de la sepa_ ración radioquímica.



E. (MeV)

tes intervalos de tiempo después de la separación radioquímica. La eficiencia de la separación es muy buena como se muestra en la figura 9, ya que en la fracción que contiene Te IV no se observan las energías correspondientes a los isómeros metaestables (tabla 3); en esta figura sólo aparecen los espectros de energía gama de los isómeros nucleares en su estado base, que decaen de acuerdo con sus respectivas vidas medias. Esto además es una comprobación de que en el medio de ácido clorhídrico cuatro normal no hay intercambio entre las formas Te IV y Te VI.

Los espectros de energía gama de la fracción Te VI en la figura 10, muestran que contiene todos los isómeros metaestables y además, parte de los isómeros en su estado base, que se encuentran en una forma química inseparable del telurio hexavalente.

La radiación gama de otros radioisótopos del telurio no aparece en esta figura, ya que sus picos son de baja energía y no se encuentran en el intervalo de energías medido.

En la fracción orgánica que contiene el Te IV se pueden identificar los picos de energía gama producidos por el decaimiento de los isómeros nucleares en el estado base, 0.508 y 0.573 MeV del ^{121}Te , 0.418 MeV del ^{127}Te y 0.460, 0.487, 0.802, 1.084 y 1.112 MeV del ^{129}Te ; la identificación se hizo midiendo las respectivas vidas medias.

h) CALCULOS PARA DETERMINAR LA RETENCION.

Los cálculos para determinar la retención de los isómeros ^{121}Te , ^{127}Te y ^{129}Te en el ácido telúrico, se pueden llevar a cabo por comparación de las radiactividades de la fase orgánica que contiene el Te IV con la de la fase acuosa que contiene el Te VI, o alternativamente por comparación de la fracción acuosa que contiene el Te VI con una solución patrón de ácido telúrico en equilibrio radiactivo. En el primer caso se necesita el conteo de dos muestras en diferentes medios líquidos con diferente autoabsorción de la radiación emitida; en cambio en el segundo caso se cuentan dos soluciones semejantes sin diferencias de autoabsorción; en este trabajo, los cálculos de retención están basados en el segundo método, es decir, en la medición de la actividad de los isómeros en el estado base en la fase acuosa, que se comparan con las actividades de los mismos isómeros en una solución patrón de ácido telúrico en equilibrio radiactivo.

La fracción acuosa que contiene la especie Te VI y la solución patrón en equilibrio radiactivo se contaron en el analizador multicanal durante tiempos de 10 minutos; la primera inmediatamente después de la separación química y la segunda con una diferencia máxima de una hora de la anterior. Las actividades de los isómeros ^{121}Te , ^{127}Te y ^{129}Te se calcularon integrando los picos de energía de 0.573, 0.418 y 0.460 MeV respectivamente y restando el fondo correspondiente a cada uno de ellos. Para calcular la retención se compararon las áreas de estos picos en la fracción acuosa que contiene el Te VI y en la solución patrón en equilibrio radiactivo.

Para evitar errores por las diferentes cantidades de ácido telúrico medidas en la fracción que contiene el Te VI y la solución patrón, se midió el pico de 0.696 MeV que pertenece al isómero metaestable del telurio de peso 129, por lo que no se separa del compuesto

original por extracción con solventes; esto permitió tener un número común de referencia. Se compararon estos picos en las dos soluciones medidas; calculando un factor de corrección en el caso de que fueran diferentes. El valor del área del pico de energía de 0.696 MeV en la solución patrón de ácido telúrico se dividió entre el área del mismo pico de la fracción con el Te VI obteniéndose en esta forma un factor k que multiplicó a cada una de las áreas de las energías 0.573, 0.418 y 0.460 MeV de la fracción con el Te VI. Los picos de energía gama corregidos se compararon con los respectivos picos de la solución patrón.

Al hacer las correcciones por el tiempo transcurrido entre la separación química y la medición de la radiactividad en el analizador multicanal, se consideró el caso de equilibrio secular ya que las vidas medias de los isómeros metaestables son muy largas comparadas con las vidas medias de los isómeros en el estado base. En el caso de equilibrio secular, la actividad de cada uno de los isómeros en el estado base en la fracción que contiene el Te VI después de la separación química, está dada por la siguiente expresión:*

$$a_1k = A(1 - e^{-\lambda t}) + A_1e^{-\lambda t} \quad (1)$$

y la actividad de cada uno de estos isómeros en la solución patrón, se puede expresar en la siguiente forma:

$$a_2 = A \quad (11)$$

t es el tiempo transcurrido entre la separación radioquímica y el conteo de la radiactividad en el analizador multicanal; A es la actividad total de cada uno de los isómeros en el estado base en la solución patrón y A_1 es la actividad de cada uno de estos isómeros en la fracción

* Las fórmulas generales usadas se encuentran en "Travaux Pratiques de Physique Nucléaire et de Radiochimie", Cap. VI. M. Duquesne, R. Grégoire y M. Lefort. Masson et Cie. Paris, 1960.

Te VI en el momento de la separación radioquímica; λ es la constante de decaimiento de cada uno de los isómeros en el estado base.

La retención observada r_o para el ^{121}Te , ^{127}Te y ^{129}Te está dada por:

$$r_o = A_1/A \quad (111)$$

Para el caso del ^{121}Te , cuando existe equilibrio radiactivo previo entre el ^{121}Te y ^{121m}Te , las fórmulas (1) y (111) quedan expresadas en la siguiente forma:

$a_{1k} = A_1$ y $r_o = a_{1k}/a_2$; esto es debido a la vida media larga del ^{121}Te ya que el tiempo t que transcurre después de la separación radioquímica es muy corto, de 10 a 20 minutos; sin embargo en la práctica es necesario introducir correcciones por no tenerse el equilibrio radiactivo en la mayoría de los experimentos que se llevan a cabo ya que para lograrlo es necesario esperar mucho tiempo.

La primera corrección que se introduce, se debe a la presencia de cantidades considerables de ^{121}Te que se forma al irradiar el telurio natural en el reactor nuclear, según lo muestra la tabla 2; se puede observar que al final de la irradiación existe aproximadamente 50 veces más ^{121}Te que ^{121m}Te ; para que se alcance el equilibrio radiactivo es necesario que transcurran más de cinco meses. Cuando no existe este equilibrio entre el ^{121}Te y ^{121m}Te , a_{1k} y a_2 además de A_1 y A miden la cantidad de ^{121}Te presente que no está en equilibrio con el ^{121m}Te . Debido a lo anterior se introduce el factor de corrección $(a_{121}/a_{121m})e^{-\lambda t_i}$ en donde a_{121} y a_{121m} son las actividades del ^{121}Te y ^{121m}Te presentes al finalizar la irradiación con neutrones y t_i es el tiempo transcurrido hasta el momento de la separación radioquímica.

Para tener el mínimo error posible en la determinación de a_{121}/a_{121m} se usa el cociente de secciones eficaces calculado por M.L. Sehgal (44)

$$\frac{^{121}\text{Te}}{^{121m}\text{Te}} = 6.2 \pm 1.5$$

En esta forma se obtiene el siguiente valor: $a_{127}/a_{121m} = 53.29$; por lo tanto

$$a_1 k = A_1 + 53.29 A e^{-\lambda t_i} \quad \text{y} \quad a_2 = A + 53.29 A e^{-\lambda t_i} \quad \text{de donde se obtiene que}$$

$$A_1 = a_1 k - 53.29 A e^{-\lambda t_i} \quad \text{y} \quad A = \frac{a_2}{1 + 53.29 e^{-\lambda t_i}}$$

de estos valores se tiene la retención observada en la siguiente forma:

$$r_o = A_1/A = a_1 k/a_2 (1 + 53.29 e^{-\lambda t_i}) - 53.29 e^{-\lambda t_i}$$

La segunda corrección que se necesita hacer es debido a que en la mayoría de los casos no se puede esperar a que se establezca el equilibrio radiactivo en los cristales de ácido telúrico. La fracción reducida $R_o = 1 - r_o$ se corrige por el factor $(1 - e^{-\lambda t_e})$ que toma en cuenta el tiempo t_e durante el cual se dejan los cristales a una temperatura dada con objeto de acercarlo al equilibrio radiactivo. La fracción reducida $R_c = 1 - r_c$ medida en los cristales después de su disolución está dada por la siguiente expresión:

$$R_o = R_c (1 - e^{-\lambda t_e})$$

$$\text{de donde } r_o = r_c (1 - e^{-\lambda t_e}) + e^{-\lambda t_e}$$

finalmente r_c la retención del ^{121}Te medida en los cristales de ácido telúrico después de su disolución, se expresa en la siguiente forma:

$$r_c = \frac{a_1/a_2 k (1 + 53.29 e^{-\lambda t_i}) - 53.29 e^{-\lambda t_i}}{1 - e^{-\lambda t_e}} e^{-\lambda t_e}$$

La retención observada r_o para el ^{127}Te y ^{129}Te se obtiene sustituyendo las expresiones (I) y (II) en la (III) obteniéndose la siguiente fórmula:

$$r_o = A_1/A = \frac{a_1 k - a_2 (1 - e^{-\lambda t})}{a_2 e^{-\lambda t}} \quad \text{(IV)}$$

Es necesario introducir correcciones a estas expresiones debido a los cambios que se

presentan durante la separación radioquímica y durante el proceso de recocido térmico posterior a la transición isomérica; estas correcciones son muy importantes para el ^{129}Te , debido a la corta vida media de este isómero y son muy pequeñas para el ^{127}Te . Cuando las moléculas de ácido telúrico están en solución portadora en ácido clorhídrico cuatro normal, se forma la especie Te IV en 97% de los átomos que sufren la transición isomérica tanto para el ^{127}Te como para el ^{129}Te (capítulo IV). Debido a esto el intervalo de tiempo t' entre el proceso de disolución y el de la separación química, tiene un efecto muy grande sobre los resultados de los análisis; dos minutos son suficientes para disolver los cristales de ácido telúrico y las dos operaciones de extracción con el fosfato de tributilo se hacen en menos de cinco minutos; sin embargo, es necesario corregir la retención observada por este último intervalo, sobre todo para el ^{129}Te .

Durante el tiempo t' se generan los nuevos fragmentos producidos por la transición isomérica; cuando este tiempo es lo suficientemente largo para que se alcance el equilibrio radiactivo en la solución, entonces, la retención medida y calculada por la expresión (IV) es r_s ; por lo tanto el nuevo material retenido al tiempo t' es $r_s(1 - e^{-\lambda t'})$ y el material retenido originalmente en el cristal al tiempo t' es $r_c e^{-\lambda t'}$ en donde r_c es la retención medida en el cristal inmediatamente después de la disolución; finalmente la retención observada r_o se puede expresar en la siguiente forma:

$$r_o = r_s(1 - e^{-\lambda t'}) + r_c e^{-\lambda t'} \quad \text{y}$$

$$r_c = \frac{r_o - r_s(1 - e^{-\lambda t'})}{e^{-\lambda t'}} \quad \text{(V)}$$

Los valores de r_s para el ^{127}Te y ^{129}Te se encuentran dados en el capítulo IV.

La expresión (V) se usa para calcular la retención r_c para el ^{127}Te y ^{129}Te cuando

el recocido térmico es simultáneo a la transición isomérica; es decir cuando se someten los cristales a un calentamiento prolongado a una temperatura T_1 .

El cálculo de la retención del ^{127}Te y ^{129}Te requiere de una corrección adicional cuando el recocido térmico es posterior a la transición isomérica. En este caso, después de envejecer los fragmentos formados a la temperatura T_1 se recocen durante un tiempo t'' a la temperatura T_2 , la corrección adicional toma en cuenta el crecimiento y decaimiento radiactivos durante el recocido a la temperatura T_2 . El tiempo t'' de recocido es de 2 a 30 minutos y la retención de los fragmentos nuevos generados a la temperatura de recocido es r'_c , calculada por la expresión (V), mientras que la retención de los fragmentos formados a la temperatura de crecimiento es r_c , entonces durante el recocido los fragmentos inicialmente retenidos decaen a $r_c e^{-\lambda t''}$ mientras que el material nuevo es generado en la siguiente forma: $r'_c (1 - e^{-\lambda t''})$.

Por lo que en este caso la retención observada se puede expresar en la siguiente forma:

$$r_o = r_s (1 - e^{-\lambda t'}) + \{ r'_c (1 - e^{-\lambda t''}) + r_c e^{-\lambda t''} \} e^{-\lambda t'} \quad \text{y}$$

$$r_c = \frac{r_o - r_s (1 - e^{-\lambda t'}) - r'_c (1 - e^{-\lambda t''})}{e^{-\lambda (t' + t'')}} \quad \text{(VI)}$$

La expresión (VI) se usa para calcular la retención en los cristales para el ^{127}Te y ^{129}Te cuando el recocido es posterior a la transición isomérica. Para calcular la retención del ^{127}Te y ^{129}Te en las soluciones de ácido telúrico se usa la expresión (IV).

Los resultados de las retenciones dados en el capítulo IV son el promedio de dos o más mediciones independientes. Para el ^{127}Te y el ^{129}Te los resultados se indican con un error probable de ± 0.01 en el valor de la retención. Sin embargo, en el caso del ^{121}Te las correcciones llevadas a cabo para calcular la retención son tan grandes que los resultados no son

reproducibles dentro del límite de error mencionado y además hay una mayor posibilidad de co
meter errores sistemáticos.

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSION DE RESULTADOS

a) RESULTADOS

En este capítulo se exponen los resultados de los experimentos llevados a cabo por medio de los procedimientos descritos en el capítulo III. Se determinó el efecto químico producido por las transiciones isoméricas de isótopos de telurio en soluciones de ácido telúrico y en cristales de este compuesto.

Para el ^{127}Te se midió el cambio químico producido de Te VI a Te IV en el ácido telúrico, en diferentes concentraciones de ácido clorhídrico en equilibrio radiactivo, obteniéndose los resultados de la tabla 4. Para estas mediciones se usaron muestras de telurio que habían sido irradiadas con un año de anterioridad, por lo que los resultados no son válidos para el ^{129}Te debido a que su actividad era demasiado pequeña para hacer medidas confiables. Los resultados de la tabla 4 indican que el cambio observado es muy grande para soluciones concentradas de ácido clorhídrico y va disminuyendo a medida que disminuye la concentración de éste.

Se determinaron los cambios químicos producidos en el ^{127}Te y ^{129}Te en una solución de ácido telúrico en solución portadora de dióxido de telurio en equilibrio radiactivo para lo

Tabla 4

Concentración del ácido clorhídrico	3N	1N	0.1N	0.01N	0.001N
Te IV %	89.4	87.1	85.1	62.8	62.6

Especie Te IV formada por efecto de la transición isomérica del ^{127m}Te en ácido telúrico en solución de ácido clorhídrico en diferentes concentraciones desde 3 normal hasta 0.001 normal.

que se usó una muestra nueva de telurio irradiado. Los resultados de estas mediciones son indispensables para calcular las correcciones a la retención de ^{127}Te y ^{129}Te en cristales de ácido telúrico. Los resultados obtenidos fueron de 97.2% de ^{127}Te y 96.6% de ^{129}Te en forma de Te IV.

Las retenciones de los isótopos ^{121}Te , ^{127}Te y ^{129}Te se determinaron en los cristales de ácido telúrico en dos casos principales:

- 1o Cuando el recocido térmico es posterior a la transición isomérica y
- 2o Cuando el recocido es simultáneo a esta transformación nuclear.

Las mediciones de la retención cuando el recocido térmico es posterior a la transición isomérica, están dados en las figuras 11 y 12. En ellas se muestran los valores de la retención como función del tiempo de calentamiento a la temperatura de recocido T_2 , después de haber mantenido los cristales a la temperatura T_1 , ésta debe ser menor que la temperatura de recocido. Se hicieron dos series de experimentos de este tipo. En la primera la temperatura T_1 a la que se envejecieron los cristales fue la temperatura ambiental. Después de haber mantenido el ácido telúrico durante un tiempo de 3 a 6 meses a la temperatura ambiental, se calentaron durante tiempos muy cortos, de 2 a 30 minutos a las temperaturas T_2 , de 40, 65 y 90°C. En esta forma se obtuvieron los resultados para el ^{121}Te , ^{127}Te y ^{129}Te que se observan en la figura 11; en ella se muestra la cinética de la recombinación de los fragmentos para formar una especie que no se puede separar del compuesto original. Es evidente de estas curvas que la recombinación de los fragmentos formados por la transición isomérica en los cristales de ácido telúrico, es mayor a medida que aumenta el tiempo de calentamiento isotérmico, lo que se observa como un crecimiento de la retención. Este crecimiento es muy rápido para valores pequeños del tiempo de calentamiento y luego muy lento hasta llegar a una meseta para tiempos de

Figura 11.- Retención medida después del recocido térmico de fragmentos formados por la transición isomérica del ^{121m}Te , ^{127m}Te y ^{129m}Te en cristales de ácido telúrico. La temperatura de envejecimiento T_1 es la temperatura ambiental. La temperatura de recocido T_2 es: \square 40°C . \circ 65°C . \triangle 90°C . Las curvas correspondientes a los tres isótopos son: a) --- ^{129}Te , b) ___ ^{127}Te y c) -.- ^{121}Te .

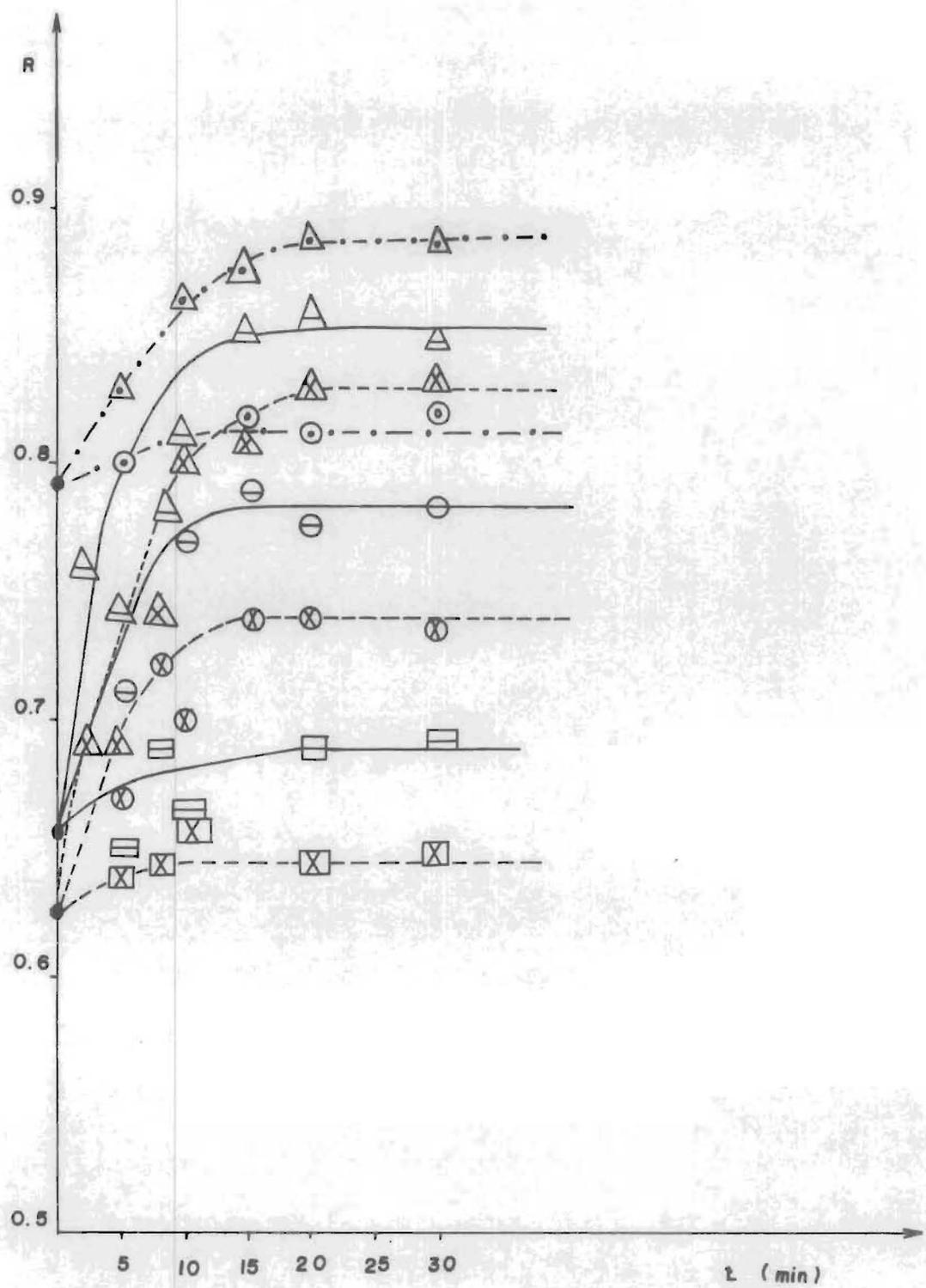
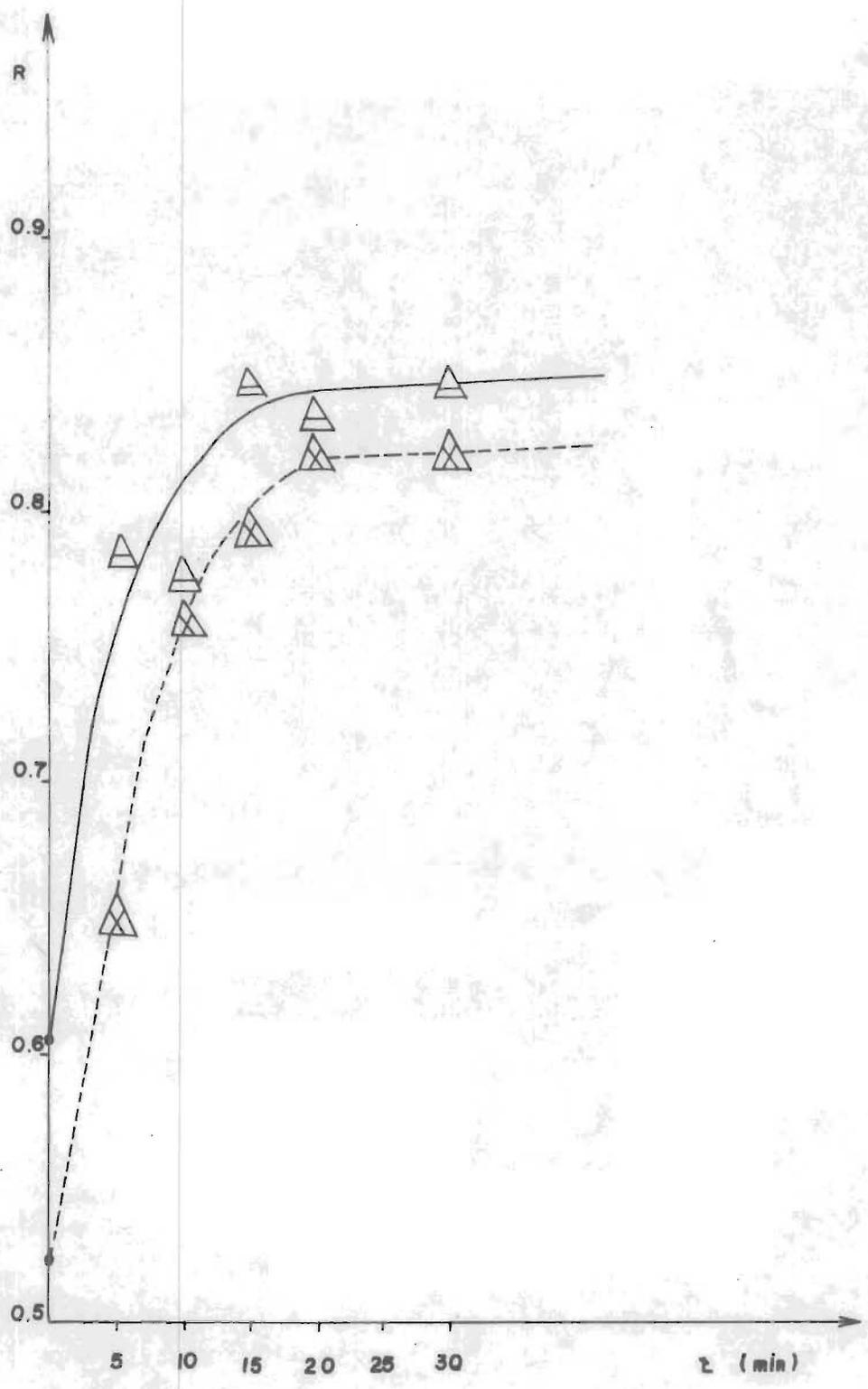


Figura 12.- Retención medida después del recocido térmico de fragmentos formados por la transición isomérica del ^{127m}Te y ^{129m}Te en cristales de ácido telúrico. La temperatura de envejecimiento T_1 es la temperatura del nitrógeno líquido. La temperatura de recocido T_2 es 90°C . Las curvas correspondientes a los dos isótopos son: a) $-\ -\ ^{129}\text{Te}$ y b) $-\ \ \ ^{127}\text{Te}$.



recocido grandes. Se observa además un aumento de retención cuando la temperatura de re
cocido isotérmico es mayor.

En la segunda serie, la temperatura T_1 a la que se envejecieron los cristales, fue la temperatura del nitrógeno líquido; a diferencia de la primera serie el tiempo de envejecimiento fue solamente de tres días, por lo que los resultados son válidos solamente para los i
sómeros nucleares ^{127}Te y ^{129}Te ; así mismo, la temperatura de recocido T_2 fue solamente de 90°C . Los resultados se muestran en la figura 12; se observan curvas semejantes a las de la figura 11.

Los experimentos llevados a cabo para determinar los valores de la retención de las gráficas 11 y 12, se usaron también para calcular la retención sin considerar la corrección por el crecimiento o decaimiento radiactivos durante el tiempo de recocido T_2 y se obtuvien
ron gráficas prácticamente iguales a las anteriores, lo que muestra que en este caso estas co
rrecciones son muy pequeñas.

Las mediciones de la retención cuando el recocido térmico es simultáneo a la transición isomérica, se muestran en la tabla 5, en donde se exponen los valores de la retención, después de haber mantenido el ácido telúrico a la temperatura de recocido T_2 , hasta obtener el equilibrio radiactivo en los cristales. En esta tabla se muestran además algunos valores de la retención de las gráficas 11 y 12 con el objeto de comparar los resultados del 1er y 2do casos. Los valores escogidos del 1er caso son los de los cristales de ácido telúrico que se recoce
cen durante 20 minutos a la temperatura T_2 después de haberlos mantenido a la temperatura T_1 hasta obtener el equilibrio radiactivo. Se escogió el período de 20 minutos porque el efecto de recocido no cambia mucho después de este tiempo, como se puede observar en las fi
guras 11 y 12; por otra parte mientras más corto es el tiempo de calentamiento, es más peque

TABLA 5

Temperatura	-193° C		T.Ambiental		40° C		65° C		90° C	
	$^{127}_{Te}$	$^{129}_{Te}$								
A	0.608	0.523	0.653	0.627	0.698	0.661	0.796	0.743	0.852	0.834
B			0.627	0.613	0.680	0.649	0.769	0.721	0.834	0.823
C					0.691	0.646	0.776	0.738	0.857	0.830

A: Valor de la retención obtenida cuando el recocido a la temperatura T_1 es simultáneo a la transición isomérica.

B: Valor de la retención cuando el recocido a la temperatura T_2 es posterior a la transición isomérica. Las muestras se envejecieron a la temperatura del nitrógeno líquido.

C: Valor de la retención cuando el recocido a la temperatura T_2 es posterior a la transición isomérica. Las muestras se envejecieron a la temperatura ambiental.

ño el término de corrección que se necesita considerar, para calcular la retención producida por la recombinación de los fragmentos envejecidos, como se describe en el capítulo anterior sección h.

En la tabla 5 se observa que los resultados de los experimentos en los dos casos son muy semejantes entre sí.

b) DISCUSION DE RESULTADOS

Las transiciones isoméricas convertidas internamente de los isótopos del telurio y la cascada Auger que sigue a estas transformaciones nucleares, causan en el ácido telúrico cambios en su estructura que son fácilmente detectables cuando se disuelven los cristales y se analizan las especies químicas presentes en ellos. En esta forma se mide directamente la fracción de átomos que ha sufrido cambios. Gracias a la gran sensibilidad del método de medición, se necesita usar sólo dosis pequeñas de radiación. Lo cual es una ventaja de estos estudios pues no se causan daños adicionales apreciables en la estructura macroscópica de los cristales.

El cambio químico observado, es la reducción del telurio hexavalente a telurio tetravalente a pesar de que la cascada Auger no provee mecanismos para la producción de estados de valencia más bajos que la del compuesto original (45). Para poder observar estos efectos por métodos radioquímicos se necesita disolver los cristales, por consiguiente no se puede afirmar que en éstos efectivamente se reduzca la valencia del telurio sino que lo que se observa es el resultado conjunto de la transformación nuclear y el proceso químico previo al análisis.

En las soluciones de ácido telúrico en ácido clorhídrico de diferentes concentraciones y en solución portadora de dióxido de telurio, los cambios químicos detectados para el ^{127}Te y ^{129}Te son muy grandes como se observa en la sección a); estos valores muestran que el ácido telúrico es transformado casi en su totalidad por las transiciones isoméricas seguidas de cascada Auger, sin embargo a medida que disminuye la acidez de las soluciones se nota una disminución de la nueva especie química formada. Los resultados anteriores muestran que la variación del rendimiento del efecto químico medido no se debe a propieda

des nucleares de los isótopos del telurio sino a las propiedades químicas de los fragmentos formados en la transición isomérica en el medio químico particular.

En los cristales, el efecto es diferente ya que el cambio observado es mucho menor que en las soluciones. El efecto de las transiciones isoméricas en las moléculas de ácido telúrico se altera si previamente a la disolución de los cristales, se someten éstos a un calentamiento; en esta forma parte de los fragmentos se recombinan para formar una especie química indistinguible del telurio hexavalente y que posiblemente sea la forma química original; esto muestra que el cambio producido por esta transformación nuclear no es precisamente la formación de telurio tetravalente en los cristales, posiblemente se formen estados metaestables que producen telurio tetravalente al ser disueltos pero que vuelven a su forma original al ser calentados antes de la disolución; el proceso de recocido térmico origina, en esta forma, un incremento en el valor de la retención, el que se muestra en las curvas de las figuras 11 y 12. En todos los casos la retención del ^{121}Te es mayor que la del isótopo más pesado ^{127}Te y la retención de éste es mayor que la del ^{129}Te . En la figura 11 se muestran las curvas de recocido de los fragmentos cuando los cristales se envejecen previamente a la temperatura ambiental y en la figura 12 cuando la temperatura de envejecimiento es la del nitrógeno líquido. En la primera de estas figuras, se observa que cuando el tiempo de calentamiento isotérmico es igual a cero, la retención es mayor que la correspondiente a la segunda figura, sin embargo, se obtienen rápidamente valores semejantes de la retención que corresponden a tiempos de recocido muy largos; esto muestra que el mecanismo del recocido no se ve afectado al variar las condiciones del tratamiento térmico previo al que se someten los cristales. En estas figuras se observa el recocido térmico de los fragmentos envejecidos en la red cristalina a una temperatura menor que la temperatura de recocido, ya que al calcular la retención se ha he

cho una corrección adicional para eliminar el efecto del recocido térmico de los fragmentos nacientes.

En la tabla 5 se comparan las mediciones del recocido térmico de los fragmentos envejecidos en la red cristalina con los de los fragmentos nacientes. Los resultados indican que los productos nacientes de las transiciones isoméricas del ^{127m}Te y ^{129m}Te y los productos envejecidos en la red cristalina son igualmente susceptibles al recocido térmico; esto muestra que el efecto de la transición isomérica es diferente al efecto de las reacciones (n, γ) , en donde el recocido térmico parece ser más efectivo cuando el calentamiento se lleva a cabo durante la reacción nuclear que cuando es posterior a esta reacción (5). En el caso de las transiciones isoméricas del ^{127m}Te y ^{129m}Te en cristales de ácido telúrico, el efecto del recocido térmico es igual cuando el calentamiento es simultáneo con la transformación nuclear que cuando es posterior a ésta.

En los experimentos llevados a cabo en este trabajo se estudia el recocido térmico de los fragmentos formados por transiciones isoméricas de diferentes isótopos del telurio en el mismo cristal y por consecuencia el tratamiento químico y físico es idéntico para todos ellos; a pesar de lo anterior se encuentra que el valor de la retención para los diferentes isótopos es diferente; de aquí podemos suponer que estas diferencias están relacionadas con los mecanismos de la producción y recombinación de los fragmentos.

La realización de este trabajo ha permitido el desarrollo de técnicas útiles para el estudio no sólo de este problema sino de varios otros como son: la espectroscopía de los radioisótopos del telurio y la separación física de isómeros nucleares por métodos radioquímicos que en otra forma serían muy difíciles de distinguir.

REFERENCIAS

- 1.- L. Szilard y T.A. Chalmers. *Nature*. Vol. 143, 462(1934).
- 2.- T.A. Carlson y R. Milford White. *Chemical Effects of Nuclear Transformations*. Simposio del O.I.E.A. Viena (1964).
- 3.- R.R. Williams. *J. Phys. and Colloid Chem.* Vol. 52, 603 (1948).
- 4.- J.H. Green y A.G. Maddock. *Nature* Vol. 164,788, (1940).
- 5.- G. Harbottle y N. Sutin. *Advances in Organic and Radiochemistry*, Vol. 1, (Academic Press, 1959).
- 6.- D.J. Apers y A.G. Maddock. *Trans. Faraday Soc.* Vol. 56, 498 (1960).
- 7.- A.G. Maddock. *Aspectos Químicos de la Ciencia Nuclear*. Comisión Nacional de Energía Nuclear, Capacitación (1966).
- 8.- A.G. Maddock y H. Müller. *Trans. Faraday Soc.* Vol. 56, 509 (1960).
- 9.- A.G. Maddock, F.E. Treloar y J.I. Vargas *Trans. Faraday Soc.* Vol. 59, 924. (1963).
- 10.- T. Andersen y A.G. Maddock. *Trans. Faraday Soc.* Vol. 59, 1641 (1963).
- 11.- T. Andersen y A.G. Maddock. *Trans. Faraday Soc.* Vol. 59, 2362 (1963).
- 12.- G. Harbottle. *J. Chem. Phys.* Vol. 22, 1083(1954).
- 13.- S. Goldhaber, R.S.H. Chiang y J.E. Willard. *J. Amer. Chem. Soc.* Vol. 73,227(1951).
- 14.- I.G. Campbell. *J.Chim. Phys. et Physico Chim.* Vol. 56, 665 (1959).
- 15.- G. Harbottle. *J. Amer. Chem. Soc.* Vol. 82, 805 (1960).
- 16.- G.B. Schmidt y W. Herr. *Chemical Effects of Nuclear Transformations*. Simposio del O.I.E.A. Viena (1964).
- 17.- C.H.W. Jones. *Inorg. Nuclear Chem. Letters*, Vol. 3,363 (1967).
- 18.- D. Dancewicz y A. Halpern. *Nature*, Vol. 203, 856(1964).

- 19.- A. Halpern y D. Dancewicz. *Radiochimica Acta*, Vol. 11, 31 (1969).
- 20.- T. Andersen, L. Johansen y K. Olesen. *Trans. Faraday Soc.* Vol. 63, 1730 (1967).
- 21.- C.H.W. Jones y J.L. Warren. *J. Inorg. Nuclear Chem.* Vol. 30, 2289 (1968).
- 22.- W. Seelmann-Eggeberth, G. Pfenning y H. Munzel. *Tabla de Núclidos*, Instituto de Radioquímica Karlsruhe, Tercera Edición (1968).
- 23.- G.W. Leddicotte. *The Radiochemistry of Tellurium*. Nuclear Science Series. NAS-NS 3038, julio de 1961.
- 24.- C.M. Lederer, J.M. Hollander e I. Perlman. *Table of Isotopes*, John Wiley & Sons, Inc. Sexta edición (1968) y referencias allí mencionadas.
- 25.- MIT-905-154. Instituto Tecnológico de Massachusetts, Cambridge, 31 de diciembre de 1969.
- 26.- W.C. Dickinson, S.D. Bloom y L.G. Mann. *Nuclear Phys.* Vol. A-123, 481 (1969).
- 27.- J.J. Livingood y G.T. Seaborg. *Phys. Rev.* Vol. 53, 1015 (1938).
- 28.- G.T. Seaborg y J.W. Kennedy. *Phys. Rev.* Vol. 55, 410 (1939).
- 29.- G.T. Seaborg, J.J. Livingood y J.W. Kennedy. *Phys. Rev.* Vol. 55, 794 (1939).
- 30.- G.T. Seaborg, J.J. Livingood y J.W. Kennedy. *Phys. Rev.* Vol. 57, 363 (1940).
- 31.- G.T. Seaborg, G. Friedlander y J.W. Kennedy. *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 62, 1309 (1940).
- 32.- R.R. Williams. *J. Chem. Phys.* Vol. 16, 513 (1948).
- 33.- M. Bertet y R. Muxart. *Chemical Effects of Nuclear Transformations*. Simposio del O.I.E.A. Viena (1964).
- 34.- A.N. Murin, V.D. Nefedov, E.N. Sinotova y O.V. Larionov. *J. Inorg. Chem. USSR* Vol. III, 181 (1958).
- 35.- R.L. Hahn. *J. Chem. Phys.* Vol. 39, 3482 (1963).

- 36.- R.L. Hahn. J. Chem. Phys. Vol. 41, 1986 (1964).
- 37.- Inanida Mariko. Nippon Kagaku Zasshi, Vol. 81, 1253 (1960).
- 38.- M.D. Goldberg, S.F. Mughabghab, S.N. Purohit, B.A. Magurno y V.M. May.
Neutron Cross Sections. BNL-325, Segunda edición, mayo de 1966.
- 39.- G. Berzins, L.M. Beyer y W.H. Kelly. Nuclear Phys. Vol. A 93, 456 (1967).
- 40.- S. Bulbulian. Kerntechnik, Vol. 12, 123 (1970).
- 41.- H.J. Horner y G.W. Leonard. J. Am. Chem. Soc. Vol. 74, 3694 (1952).
- 42.- N.E. Erikson y A.G. Maddock. J. Chem. Soc. A, 1665 (1970).
- 43.- M.W. Hanson y T.C. Hoering. Phys. Chem. Vol. 61, 699 (1957).
- 44.- M.L. Sehgal. Phys. Rev. Vol. 126, 761 (1962).
- 45.- H.H. Wickman y G.K. Wertheim. Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy
Editado por V.I. Goldanskii y R.H. Herber. Academic Press (1968).

BIBLIOGRAFIA

- 1.- G. Harbottle y N. Sutin, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*. Editores H. J. Emeleus y A. G. Sharpe. Academic Press Inc. Vol. 1, 267 (1959).
Estudia las reacciones Szilard-Chalmers en sólidos. Trae un resumen de las teorías que han sido propuestas para explicar el proceso de recombinación de los fragmentos formados por las reacciones nucleares para formar el compuesto original.
- 2.- G. Harbottle, *Annual Rev. of Nuclear Sciences*. Editor, E. Segre. Vol. 15, 89 (1965).
Este trabajo trata sobre los efectos químicos que producen las transformaciones nucleares en sólidos inorgánicos. Contiene un resumen histórico sobre este campo de la investigación.
- 3.- M. Bertet, *Transformations Chimiques Associees a l'irradiation neutronique de l'acide tellurique*. Centre D'études Nucléaires de Saclay No. 2286 (1963).
Tesis presentada en la Facultad de Ciencias de la Universidad de París para obtener el grado de "Ingenieur-Docteur". Estudia las transformaciones que sufre el ácido telúrico a causa de la irradiación neutrónica.
- 4.- A. G. Maddock. Apuntes de la C.N.E.N. 1966.
Apuntes de un curso dado por el autor en 1966, contiene un capítulo sobre el "Efecto Químico de las Transformaciones Nucleares".
- 5.- I. G. Campbell. "Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry". Editores H. J. Emeleus y A. G. Sharpe. Academic Press Inc. Vol. 5, 135 (1963).
Este trabajo trata sobre los cambios químicos que sufren los gases y los líquidos al ser sometidos a la activación neutrónica.
- 6.- M. Adloff. *Contribution A L'etude des Effects chimiques associés a la desintégration du Tellure 132*.
Tesis presentada en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Strasbourg para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físicas. Estudia los cambios moleculares de los compuestos formados con telurio 132.
- 7.- M. Bertet y R. Muxart; *Chemical Effects of Nuclear Transformations. Proceedings of a Symposium (Viena), II, 13, (1964)*. O.I.E.A., Viena.
Estudia los efectos de la reacción (n, γ) y la transición isomérica en el telurio hexavalente.
- 8.- A. G. Maddock; *Chemical Effects of Nuclear Transformations. Proceedings of a Symposium (en Praga), I, 3, (1961)*, O.I.E.A. Viena.
Es la presentación del problema de los efectos químicos que producen las transformaciones nucleares y los posibles trabajos de investigación que se pueden hacer en este campo.

9.- G. Harbottle. "Hot-Atom Chemistry of the Solid State". Report BNL-6773. Brookhaven National Laboratory, New York. Marzo 18, 1963.

Resumen histórico y planeamiento del programa de investigación química.

10.-M. G. Mayer. "Elementary Theory of Nuclear Shell Structure". John Wiley & Sons, Inc. New York. 1955.