

H-FC  
C-Q  
763

U N I V E R S I D A D D E C H I L E

FACULTAD DE CIENCIAS

Departamento de Química

"COMPORTAMIENTO RADIOLITICO DEL BISOXALATO Cu II  
EN SOLUCION ACUOSA"



Profesor Guía

Dr. Carlos Andrade

Tesis para optar al título  
de Licenciado en Ciencias  
con mención en Química.

J            T            I

JOSE MARIO ROMERO REYES

1976

## AGRADECIMIENTOS

A la Facultad de Ciencias, en especial al Dr. Carlos Andrade y a sus colaboradores, Profesora Irma Crivelli y Profesor Guillermo Ferraudi por su comprensión, apoyo y asesoramiento que siempre me brindaron.

A la Comisión Chilena de Energía Nuclear que nos cedió el uso de la fuente de  $\text{Co}^{60}$  y sus laboratorios.

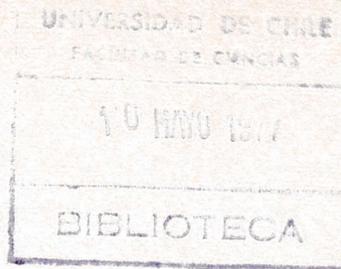
Al Profesor Edmundo Díaz por su valiosa cooperación.

A todas y a cada una de las personas que con su colaboración contribuyeron a la realización de este trabajo.

A MIS PADRES

A MI ABUELITA

A MI ESPOSA



INDICE DE MATERIAS

	PAG.
1.- <u>Introducción.</u>	1
2.- <u>Desarrollo experimental.</u>	11
2.A.- Síntesis del Complejo.	11
2.B.- Análisis del Complejo.	11
2.C.- Radiólisis del Complejo.	15
I.- Determinaciones efectuadas en las soluciones irradiadas.	17
II.- Tratamiento de los datos experimen- tales.	18
3.- <u>Resultados y discusión.</u>	23
3.A.- Influencia de los iones oxalato en la radiólisis del bisoxalato Cu II.	23
3.B.- Efecto del Oxígeno en la radiólisis.	24
3.C.- Efecto de la concentración inicial de complejo en el proceso radiolítico.	29
3.D.- Efecto de los haluros en la radiólisis de soluciones de complejo.	32
3.E.- Tiempo de inducción.	33
3.F.- Mecanismo de reacción sugerido para la radiólisis del bisoxalato Cu II.	36
4.- <u>Bibliografía.</u>	50

TABLAS Y FIGURAS

	PAG.
<u>FIG. Nº1.-</u> "Efecto de la concentración de iones oxalato(0.2 moles/l) sobre la radiólisis del bisoxalato Cu II. En presencia de Oxígeno."	40
<u>FIG. Nº2.-</u> "Efecto de la concentración de iones oxalato(0.1 moles/l) sobre la radiólisis." a) En presencia de Oxígeno. b) En ausencia de Oxígeno.	41
<u>FIG. Nº3.-</u> "Efecto de la concentración de iones oxalato(0.05 moles/l) sobre la radiólisis."	43
<u>FIG. Nº4.-</u> "Efecto de la concentración inicial de complejo(0.02 moles/l) en el proceso de radiólisis." En presencia de Oxígeno.	44
<u>FIG. Nº5.-</u> "Efecto de la concentración inicial de complejo(0.005 moles/l) en el proceso de radiólisis. En presencia de Oxígeno."	45
<u>FIG. Nº6.-</u> "Efecto de la concentración de complejo sobre el valor de G(complejo)."	46
<u>FIG. Nº7.-</u> "Efecto inhibitor de los iones F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> y I <sup>-</sup> ."	47

## RESUMEN

Se estudió el mecanismo de descomposición radiolítica del ión  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^=$  en solución acuosa producido por radiación gamma en presencia de exceso de ión  $\text{C}_2\text{O}_4^=$  para mantener en solución como especie preponderante al complejo de  $\text{Cu}(\text{II})$ .

Se examinó la influencia de la concentración de complejo y de ión oxalato libre sobre la velocidad de reacción, observándose dependencia de la concentración de complejo, no así de la concentración de ión  $\text{C}_2\text{O}_4^=$ .

La radiólisis se llevó a cabo en presencia y ausencia de  $\text{O}_2$  determinando así su acción como atrapador de radicales, con el mismo propósito se radiolizaron soluciones conteniendo iones  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  y  $\text{I}^-$  observándose un aumento apreciable de la acción inhibidora sobre la velocidad de radiólisis en la dirección  $\text{F}^-$  a  $\text{I}^-$ .

## 1. INTRODUCCION

La acción de las radiaciones ionizantes sobre el agua y sistemas acuosos ha sido el tema de un gran número de experimentos y estudios teóricos desde que se observó el efecto que tenían las sales de Ra y Rn sobre sus soluciones, las cuales liberan a partir de ellas  $H_2$ ,  $O_2$  y  $H_2O_2$ . Junto con la descomposición del agua se vió que también ocurría la descomposición de otros solutos presentes en la misma solución (1). El interés por los efectos de las radiaciones ionizantes sobre el agua, surge por la gran cantidad de sistemas acuosos utilizados en química, radiobiología y tecnología de reactores.

Cuando se irradian soluciones acuosas diluídas, prácticamente toda la energía es absorbida por las moléculas de agua, las cuales se rompen en fragmentos reactivos (radicales libres), entre los cuales se encuentran principalmente  $H^\bullet$  o su especie equivalente, electrón solvatado  $e_{aq}^-$ , de carácter reductor, y el radical  $OH^\bullet$  oxidante. Estos radicales intervienen posteriormente en las reacciones químicas cuyos efectos son los que se observan, y que pueden considerarse como la acción indirecta de las radiaciones. La acción debida a la energía absorbida directamente por el soluto, tiene importancia en

soluciones concentradas o bien al irradiar un compuesto sólido.

La acción de las radiaciones sobre la materia cobra hoy en día enorme importancia debido a que el avance de la tecnología nuclear ha inducido al estudio del comportamiento de los distintos materiales al ser expuestos a radiaciones nucleares. Incluso el conjunto de estudios sobre reacciones químicas inducidas en sistemas sólidos o acuosos por radiaciones ionizantes ha recibido el nombre de Química de Radiaciones, para distinguirla de la Radioquímica que se refiere a la química de los núcleos radioactivos.

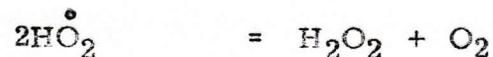
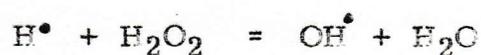
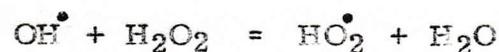
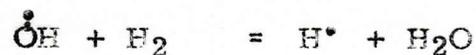
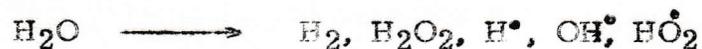
Con el desarrollo de los programas de Energía Atómica en los últimos años, se ha perfeccionado una gran variedad de aceleradores de partículas, los cuales han sido utilizados para solucionar varios problemas específicos en la Química de Radiaciones. El mayor beneficio en este terreno ha sido sin duda el desarrollo de fuentes de energía con isótopos radioactivos artificiales, como por ejemplo  $\text{Co}^{60}$ ,  $\text{Sr}^{90}$  y  $\text{Cs}^{137}$ , que constituyen fuentes de irradiación de alta energía y un relativo menor costo. En la actualidad el tema presenta además un valor práctico en el campo de la Energía Atómica y del uso in-

dustrial de las radiaciones ionizantes, como asimismo su gran aplicación en diferentes aspectos de la medicina.

El objetivo del presente trabajo es estudiar los mecanismos de las reacciones inducidas por efecto de las radiaciones gamma en soluciones acuosas del complejo bisoxalato Cu II.

Para poder interpretar los mecanismos de dichas reacciones en las condiciones mencionadas, es necesario conocer antes los productos de radiólisis del agua.

Según T.J. Sworski (2) la radiólisis del agua está descrita en término de las siguientes ecuaciones:



Con el fin de tener un patrón de comparación y cuantificar el número de moléculas transformadas por 100 ev de energía absorbida por la solución, se ha definido el factor de rendimiento químico por radiación, G. Así G (X) se refie-

re al número de moléculas de producto X formadas y  $G(-Y)$  al número de moléculas de reactivo Y descompuestas. Luego de irradiar y producir así la radiólisis de las soluciones en es tudio, se calcula G para los productos o bien para la sustancia que se descompone. Estos valores son de primordial importancia para poder interpretar el posible mecanismo de la reacción.

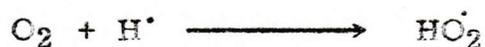
Con frecuencia en el estudio de reacciones radiolíticas se introducen en las soluciones a irradiar solutos in hibidores (scavengers), cuya acción es a veces específica hacia un determinado radical, permitiendo así esclarecer el me canismo por el cual concurre la reacción. Así por ejemplo, si la adición de un determinado scavenger a una solución que se radioliza, produce variaciones en la velocidad del proceso, significa que existe una competencia entre el soluto y el scavenger por el radical atacante, hecho que permite sugerir un ataque del radical que es atrapado por dicho scavenger.

Algunos atrapadores específicos son:  
oxalato, alcohol, óxido nítrico, acetona, sulfocianuro, haluros y agua oxigenada.

Es conveniente para la posterior discusión de es te trabajo mencionar con más detalle las reacciones de radiólisis de algunos de estos inhibidores, teniendo en cuenta que estarán presentes en el medio reaccionante.

### REACCIONES DEL OXIGENO

El oxígeno consume átomos de hidrógeno a través de la siguiente reacción (1):



Este radical perhidroxilo  $\text{HO}_2^\bullet$ , en medio neutro se descompone según:



También el Oxígeno reacciona con los electrones solvatados de acuerdo a:



El  $\text{O}_2^-$  en medio ácido se transforma en  $\text{HO}_2^\bullet$  de acuerdo al equilibrio antes mencionado.

El oxígeno no reacciona con los radicales oxidantes como el  $\text{OH}^\bullet$ .

### REACCIONES DE LOS IONES OXALATO

Los soluciones de ácido oxálico y oxalatos han

sido ampliamente estudiadas e incluso usadas como dosímetro químico (3, 4). También se han usado como scavengers para radicales  $\text{OH}^\cdot$  en la determinación del efecto del pH sobre la formación de radicales primarios en la radiólisis del agua (5, 6).

Las reacciones propuestas para la descomposición de oxalatos en medio neutro o alcalino son:

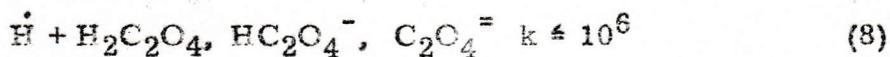
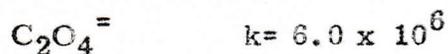
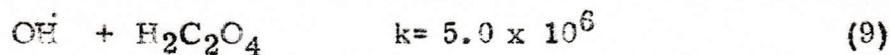
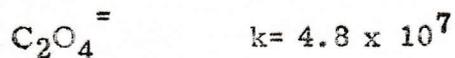
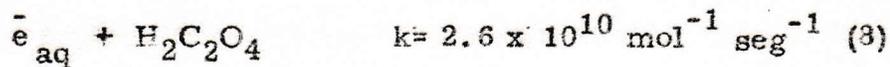


y en presencia de Oxígeno:



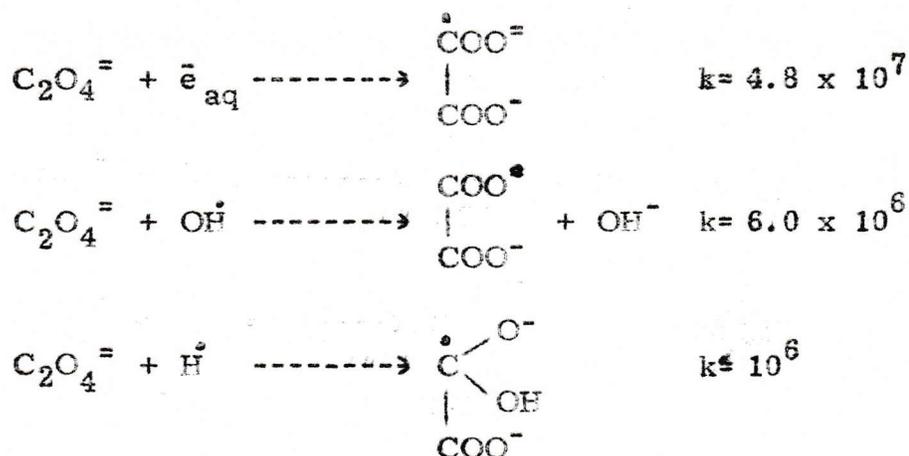
Mediciones de  $G(\text{CO}_2)$  (5) muestran que la radiólisis decrece fuertemente con el aumento del pH. Así también se determinó que  $G(-\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$  en medio neutro es menor que  $0.5 G(\text{CO}_2)$  en aproximadamente un 25%.

Otros autores (7) han estudiado posteriormente por medio de Radiólisis de pulso, las reacciones del ácido oxálico y sus formas iónicas ( $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  y  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) con los radicales  $\text{H}^\cdot$ ,  $\text{e}_{\text{aq}}^-$  y  $\text{OH}^\cdot$ , determinando las constantes de velocidad específica en cada caso:



De acuerdo a estos valores, el ácido oxálico sería un buen scavenger para  $\bar{e}_{\text{aq}}$ , disminuyendo la reactividad con la disociación del mismo, y es así como el ión  $\text{C}_2\text{O}_4^{=}$  es el que presenta el menor valor para la constante de velocidad específica. Los valores de estas constantes, ~~que~~ corresponden a las reacciones entre radicales  $\text{OH}^\cdot$  y el ácido oxálico y/o los iones oxalato.

Cabe en este punto señalar que todas las experiencias de radiólisis del complejo disoxalato Cu II, fueron realizadas en soluciones de pH 6.0 a pH 8.0. A pH > 6 sólo existe en solución  $\text{C}_2\text{O}_4^{=}$  (5) (7) por lo que son las reacciones de estos iones las que nos interesan principalmente.



### REACCIONES DE LOS IONES HALURO

Los iones haluro  $\text{X}^-$ , sean éstos  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  o  $\text{I}^-$ , no reaccionan efectivamente con los radicales  $\text{OH}^\bullet$  en medio neutro, ya que esta reacción es endotérmica (10):



En cambio, en medio ácido la reacción se ve ampliamente favorecida por tratarse de una reacción exotérmica:



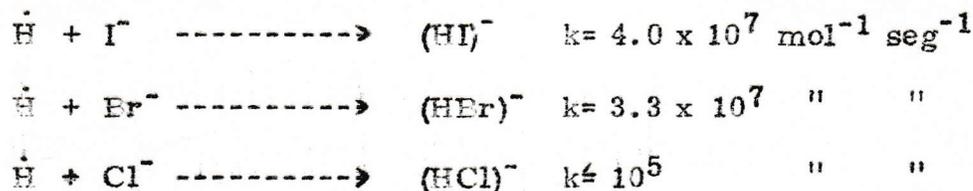
El  $\text{I}^-$  y  $\text{Br}^-$  son oxidados más rápidamente que el  $\text{Cl}^-$  y  $\text{F}^-$  por los radicales  $\text{OH}^\bullet$  (1). El radical  $\text{X}^\bullet$  así producido reacciona con un radical  $\text{H}^\bullet$  dando:



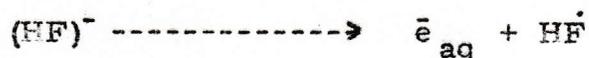
y volviendo así al ciclo de la reacción.

Sin embargo, Z. Draganic e I. Draganic (11) de-

mostraron que los iones haluro reaccionan directamente con los átomos de Hidrógeno  $\dot{\text{H}}$ , y calcularon las respectivas constantes de velocidad específica:



Para la especie  $(\text{HX})^-$  los autores proponen una reacción de transferencia electrónica, similar a la sugerida para el  $(\text{HF})^-$  por M. Anbar y P. Neta (12, 13):



Además se postuló que un aumento en la concentración del haluro, por ser éstos buenos atrapadores de radicales  $\text{OH}^{\dot{}}$ , conduciría a un aumento de  $G(\dot{\text{H}})$  medido en estas condiciones. Sin embargo, esto no ocurría y a la inversa,  $G(\dot{\text{H}})$  disminuía al aumentar la concentración del haluro presente en el medio reaccionante.

Según estas experiencias, estos autores postularon una posible reacción:



similar al mecanismo propuesto por S. Khorana y W. Kami (14)

para la radiólisis de haluros en soluciones neutras:



## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 2A. SINTESIS DEL COMPLEJO

Todos los reactivos usados fueron de grado analítico, y las soluciones se prepararon con agua bidestilada.

El bisoxalato cúprico se sintetizó disolviendo 12.5 g de  $\text{Cu}^{++}$  ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) en 25 ml de agua y calentando a  $90^\circ\text{C}$ . Esta solución se agregó bajo agitación a una solución de 36.8 g de  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en 100 ml de agua previamente calentada a  $90^\circ\text{C}$ . Luego se dejó enfriar a  $10^\circ\text{C}$ .

Los cristales se separaron por filtración, lavándolos con agua fría y se secaron en estufa a  $40^\circ\text{C}$  durante una hora.

Esta técnica (15) tiene un rendimiento de 17.1 g de complejo lo que corresponde a un 97%.

### 2B. ANALISIS DEL COMPLEJO

Se analizó la pureza del producto obtenido determinando el % de oxalato y % de Cu en los cristales de complejo, según la técnica indicada por J.R. Darley y J.I. Hoppe (16).

KMnO <sub>4</sub> : 0.101 N		Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0.1 N		
Peso complejo (g)	Gasto KMnO <sub>4</sub> (ml)	% óxalato	Gasto Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ml)	%Cu
0.171	21.5	55.2	5.4	20.0
0.169	21.1	55.4	5.5	20.5

% teórico: oxalato 54.7 %

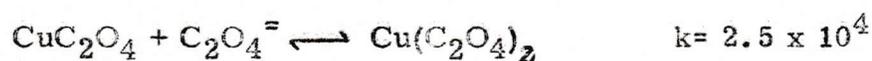
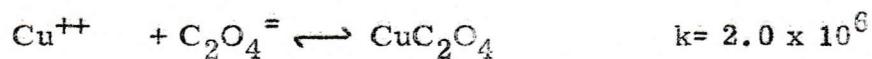
Cu 19.8 %

Además del análisis mencionado se determinó el coeficiente de extinción molar del complejo ( $\epsilon$ ) al confirmar la validez de la ley de Beer. Se midió la densidad óptica a 715 m $\mu$ , a soluciones de concentración conocida de complejo y se graficó D. Óptica vs. (concentración), obteniéndose una recta, de intercepto en el origen y pendiente  $\epsilon l$ . Como  $l=1\text{cm}$  resulta  $\epsilon=34,1$  valor que concuerda con la literatura (17)  $\epsilon=33.5$  para una longitud de onda de 700 m $\mu$ .

Concentración complejo moles/l	Densidad Óptica
$2.5 \times 10^{-2}$	0.3540
$2.0 \times 10^{-2}$	0.2780
$1.0 \times 10^{-2}$	0.3461
$0.8 \times 10^{-2}$	0.2700
$0.6 \times 10^{-2}$	0.2062
$0.4 \times 10^{-2}$	0.1416
$0.2 \times 10^{-2}$	0.0607

Se prepararon soluciones de distintas concentraciones de complejo, con el propósito de determinar la influencia de la concentración inicial de complejo sobre la velocidad de radiólisis.

Al disolver el bisoxalato Cu II en agua se producen los siguientes equilibrios:



que conducen a la formación de una pequeña cantidad de oxalato de Cu II insoluble, de color blanco.

De acuerdo a los valores de las constantes de equilibrio para las reacciones mencionadas (18) (19), se calculó que una concentración de 0.05 moles/l como mínimo de iones oxalato, mantenía en solución como especie principal al bisoxalato Cu II, cuando éste se encontraba en las concentraciones a las cuales se llevó a cabo este estudio. Se probaron diferentes concentraciones de iones oxalato para determinar así una posible reacción con los

radicales que atacan al complejo.

Se efectuaron experiencias en soluciones saturadas de Oxígeno y en soluciones libres de él, con el fin de estudiar su efecto de scavenger. El Oxígeno interviene en una serie de reacciones con los radicales provenientes de la radiólisis del agua, disminuyendo así el rendimiento de la radiólisis del complejo que nos interesa conocer.

También se realizaron experiencias con iones haluro,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  e  $I^-$  como scavenger en soluciones libres de  $O_2$ .

Las soluciones libres de  $O_2$  se prepararon haciendo burbujear  $N_2$  gas durante 20 minutos en las soluciones a irradiar, previo paso del  $N_2$  por agua destilada para saturarlo en vapor de agua, pues el burbujeo de  $N_2$  seco en la solución produce arrastre de vapor de agua cambiando así la concentración de manera variable en ésta. El diferente arrastre de vapor de agua en las soluciones se debe a que los capilares usados para el burbujeo no poseen un diámetro uniforme y por lo tanto el flujo es diferente en cada tubo.

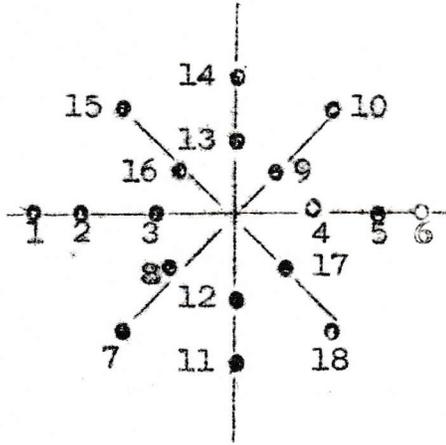
## 2C. RADIOLISIS DEL COMPLEJO

Para irradiar las soluciones de complejo se dispuso de una fuente de  $\text{Co}^{60}$  que posee la Comisión Chilena de Energía Nuclear. La fuente de irradiación consiste en un arreglo circular de lámparas de  $\text{Co}^{60}$  de una actividad de 3000 Ci, que entrega una dosis de  $2.5 \times 10^5$  Roentgen/hora promedio. La cámara de irradiación es un cilindro que puede dar cabida a un volumen de muestra de 3.5. litros, y el proceso está programado para funcionar en forma automática con tiempos desde 1 seg. hasta 999 horas.

Las soluciones a irradiar se colocaron en tubos de ensayo de 10 ml sellados con papel de aluminio y Parafilm. Estos tubos se dispusieron sobre una gradilla circular con 18 posiciones, diseñada especialmente para este efecto.

En un trabajo preliminar (20) se realizó la dosimetría de la velocidad de dosis para cada posición de la gradilla utilizando el sistema de Fricke (21) con un valor de  $G(\text{Fe}) = 15.6$ .

Distribución de las posiciones de la gradilla con sus correspondientes velocidades de dosis.



<u>POSICION</u>	<u>DCSIS (RADS/MIN)</u>
1	13.320
2	12.060
3	11.160
4	10.980
5	11.970
6	13.410
7	13.050
8	11.380
9	11.790
10	13.140
11	12.870
12	11.520
13	11.340
14	12.780
15	13.050
16	11.430
17	11.380
18	13.140

La actividad del  $\text{Co}^{60}$  disminuye aproximadamente en 1% al mes, por lo que se consideró necesario para comparar resultados de experiencias realizadas en distintas fechas, corregir mensualmente los valores de dosis determinadas inicialmente.

## 2C-I DETERMINACIONES EFECTUADAS EN LAS SOLUCIONES IRRADIADAS

La descomposición radiolítica del complejo se controló a través de mediciones de la densidad óptica de las soluciones antes y después de irradiar. Las mediciones se realizaron a  $715 \text{ m}\mu$ , longitud de onda a la cual se observa el máximo de absorción para el bisoxalato cúprico (17). Se utilizó un espectrofotómetro Cary mod. 16, con celdas de 1 cm de longitud.

Después de la radiólisis se observó la formación de Cu metálico en forma de un polvillo fino en suspensión, producto de la descomposición radiolítica del complejo. Por esta razón las mediciones de densidad óptica se efectuaron siempre 24 horas después de irradiar, para asegurar así la decantación del metal.

## 2C II TRATAMIENTO DE LOS DATOS EXPERIMENTALES

### Cálculo de F.

Para poder seguir el transcurso de la reacción de radiólisis, se graficó F versus tiempo de irradiación, en que F se define como:

$$F = \frac{DO_x - DO_{\infty}}{DO_0 - DO_{\infty}}$$

donde:  $DO_0$  = Densidad óptica de la solución sin irradiar

$DO_x$  = Densidad óptica de la solución irradiada durante tiempo  $t_x$

$DO_{\infty}$  = Densidad óptica medida en la solución irradiada a un tiempo  $t_{\infty}$

Se graficó F vs  $t_x$ , que es equivalente a graficar

$\frac{C_x}{C_0}$  vs  $t_x$  ya que

$C_0$

$$F = \frac{DO_x - DO_{\infty}}{DO_0 - DO_{\infty}}$$

$$F = \frac{(\epsilon_{\text{complejo}}) C_x + (\epsilon_{\text{Cu}^{++}}) (C_0 - C_x) - (\epsilon_{\text{Cu}^{++}}) C_0}{(\epsilon_{\text{complejo}}) C_0 - (\epsilon_{\text{Cu}^{++}}) C_0}$$

$$F = \frac{(\epsilon_{\text{complejo}}) C_x + (\epsilon_{\text{Cu}^{++}}) C_0 - (\epsilon_{\text{Cu}^{++}}) C_x - (\epsilon_{\text{Cu}^{++}}) C_0}{(\epsilon_{\text{complejo}}) C_0 - (\epsilon_{\text{Cu}^{++}}) C_0}$$

$$F = \frac{C_x \left[ (\epsilon_{\text{complejo}}) - (\epsilon_{\text{Cu}^{++}}) \right]}{C_0 \left[ (\epsilon_{\text{complejo}}) - (\epsilon_{\text{Cu}^{++}}) \right]}$$

$$F = \frac{C_x}{C_0}$$

$C_x$  = concentración de complejo sin descomponer a un tiempo  $t_x$

$C_0$  = concentración inicial de complejo en la solución sin irradiar. Se calcula en base a la medición de densidad óptica  $DC_0$ .

Debido a que la velocidad de dosis (Rad/min) en cada una de las posiciones de la gradilla es diferente, fue necesario standarizar la energía recibida con respecto a una dada posición, con el fin de comparar los rendimientos de radiólisis del complejo. Esto implica una corrección de los tiempos de irradiación para cada tubo en la gradilla. En este trabajo se standarizó la energía respecto a la muestra que había recibido una menor cantidad de Rads/min.

El cálculo del tiempo de irradiación se hizo dividiendo la energía total recibida en cada posición, por la energía absorbida por unidad de tiempo correspondiente a la posición escogida como referencia.

Tenemos así:

$$t_{\text{irrad. corregido}} = \frac{\text{Rads (totales)}}{\text{Rads (posición referencia)}}$$

EJEMPLO:

20.

Posicion	Rads/min	x tiempo irradiación	Rads total	tiempo irrad. correg.
7	12325	5 min	.61625/12325	5 min :
11	12155	10 min	121550/ "	9.9 "
9	11135	15 "	167025/ "	13.6 "
16	10795	20 "	215900/ "	17.5 "
14	12070	25 "	301750/ "	24.5 "
8	11220	30 "	336600/ "	27.3 "
1	12580	45 "	566100/ "	45.9 "
4	10370	60 "	622200/ "	50.5 "
2	11390	90 "	1025100/ "	83.2 "
3	10540	120 "	1264800/ "	102.6 "
5	11305	150 "	1695750/ "	117.6 "
13	10710	270 "	2891700/ "	234.6 "

Posición de referencia: N° 7 Rads/min: 12.325

CALCULO DE G.

Para la mejor comparación entre las distintas experiencias los resultados se expresan en términos del número de iones o moléculas descompuestas del complejo por 100 eV de energía absorbida.

El factor así definido se llama Rendimiento Químico por Radicación, G (complejo), y se calculó como sigue:

$$G(x) = \frac{\Delta n}{\Delta E}$$

n = número de iones o moléculas de complejo descompuestas.  
E = energía absorbida.

Teniendo en cuenta las equivalencias entre unidades de energía:

$$1 \text{ Rad} = 100 \text{ erg/e} \quad 1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-12} \text{ erg}$$

$$\text{luego } 1 \text{ Rad} = 6.24 \times 10^{13} \text{ eV/g} = 6.24 \times 10^{13} \text{ eV} \times 1000$$

Si suponemos que la densidad es igual a 1, aproximación que es válida dada la baja concentración de los solutos presentes, resulta:

$$G(x) = - \frac{(C_0 - C_x) \times 6.02 \times 10^{23} \times 100}{E_t \times 10^3 \times 6.24 \times 10^{13}} \quad \text{iones}$$

donde:

$C_0 - C_x$  = concentración de complejo a un tiempo  $t_x$ ,  
producto de la descomposición radiolítica  
del complejo.

$E_t$  = energía total absorbida por gramo de solución,  
expresada en Rads.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSION

#### 3 A. INFLUENCIA DE LOS IONES OXALATO EN LA RADIOLISIS DEL DISOXALATO EN PRESENCIA DE O<sub>2</sub>.

A la temperatura de trabajo, la concentración de Oxígeno en la solución irradiada es de  $10^{-2}$  moles/l (22).

Los gráficos N° 1, 2 y 3 representan la radiólisis de soluciones  $1 \times 10^{-2}$  M de complejo en presencia de 0.2 moles/l; 0.1 y 0.05 moles/l de iones oxalato, respectivamente.

Comparando los gráficos directamente, o bien los valores de G(complejo) calculados para cada caso, se observa que no hay variación en la velocidad de reacción ni en el valor de G(complejo).

G(complejo)	moles/l oxalato	moles/l complejo	moles/l O <sub>2</sub>
G <sub>I</sub> 2.40	0.2	0.01	0.01
G <sub>II</sub> 2.35	0.1	0.01	0.01
G <sub>III</sub> 2.48	0.05	0.01	0.01

No existiendo en el medio otro sustrato, aparte del complejo y los iones oxalato que pudieran sufrir

radiólisis, y teniendo en cuenta que la concentración de Oxígeno es constante en cada experiencia, podemos sugerir que en estas condiciones experimentales, el radical involucrado en la reacción de descomposición radiolítica del complejo, no interactúa en forma apreciable con los iones oxalato.

Se observa además en los gráficos N° 1, 2 y 3 un período al comienzo de la reacción, durante el cual no se produce descomposición apreciable del complejo. Las causas de este período de inducción se discutirán más adelante, con los antecedentes de las experiencias siguientes.

### 3 B EFFECTO DEL OXIGENO EN LA RADIOLISIS DEL COMPLEJO.

En el gráfico N° 2 se representa además la radiólisis de una solución acuosa  $1 \times 10^{-2}$  M en complejo y  $1 \times 10^{-1}$  M en oxalato, en presencia de Oxígeno  $10^{-2}$  M y en una solución libre de él.

Bajo estas condiciones experimentales, y en ausencia de cualquier otra especie que se radiolice, sigue.

vo el agua, se puede apreciar que la relación  $F = \frac{C_x}{C_0}$  en que  $C_x$  es la concentración de complejo a un tiempo  $t_x$  de irradiación y  $C_0$  es la concentración de complejo a  $t_0$  (solución sin irradiar), varía linealmente con el tiempo.

Esto se puede escribir como:

$$C_x/C_0 = at_x + b \quad \text{donde } a = \text{pendiente de la recta}$$

$$b = \text{ordenada al origen}$$

$$C_x = a C_0 t_x + b C_0$$

$dC_x/dt_x = a C_0$  lo que implica que la velocidad de la reacción es independiente de la concentración de complejo e igual al producto de dos constantes.

$$dC_x/dt_x = a C_0 = a' C_0' = K$$

El hecho de que la velocidad de reacción sea igual a una constante K para una velocidad de Dosis dada, significa que la reacción de orden cero con respecto a la concentración de complejo a un tiempo  $t_x$ . La reacción en este caso está gobernada exclusivamente por la cantidad de radiación absorbida por la solución, es decir por la cantidad de radicales provenientes de la radiólisis del agua, ya que la concentración de estos radicales es directamente proporcional a la cantidad de energía absorbida, la cual mantiene una velocidad de dosis constante.

Ahora, si comparamos el valor de  $G(\text{complejo})$  calculado en esta experiencia sin Oxígeno,  $G(\text{IV})=3.0$ , con el calculado en presencia de Oxígeno bajo las mismas condiciones  $G(\text{II})=2.35$ , podemos concluir que la diferencia entre los dos valores corresponde a la inhibición por parte del Oxígeno, es decir,  $G(\text{O}_2)=0.6$ . De esta forma el aumento de la velocidad de descomposición del complejo que se observa en el gráfico N° 4 es concordante con el resultado obtenido para el valor de  $G(\text{complejo})$ , ya que en éste la totalidad de los radicales comprometidos en la reacción son consumidos sólo por el complejo. Otro hecho de interés que se presenta en esta experiencia sin Oxígeno es la desaparición del período de inducción.

El efecto inhibitor del Oxígeno o de cualquier otro soluto que tenga este efecto se puede visualizar en forma más general como sigue:

Sean dos solutos diferentes en una solución que se irradia: A = complejo; B = inhibidor. Ambos reaccionan con el mismo radical siendo  $k_a$  y  $k_b$  sus respectivas constantes de velocidad específica. La probabilidad que dicho radical reaccione con A será  $k_a \times [A]$  y con B será

$k_b \times [E]$ , donde  $[A]$  y  $[B]$  son las concentraciones en moles/litro. Si A y B son las únicas especies que consumen el radical en cuestión, la suma de las probabilidades de reacción de cada uno en presencia del otro debe ser igual a uno.

La probabilidad de reacción con A será:

$$\frac{k_a [A]}{k_a [A] + k_b [B]} \quad \circ \quad \frac{1}{1 + \frac{k_b [E]}{k_a [A]}}$$

y con B será:

$$\frac{k_b [E]}{k_a [A] + k_b [E]} \quad \circ \quad \frac{1}{1 + \frac{k_a [A]}{k_b [E]}}$$

Si llamamos  $G_r$  al número de tales radicales producidos por 100 eV de energía absorbida por el sistema,  $G(-A)$  del soluto será:

$$G(G-A) = \frac{G_r}{1 + \frac{k_b (B)}{k_a (A)}}$$

y para B tendríamos:

$$G(B) = \frac{G_R}{1 + \frac{k_a(A)}{k_b(B)}}$$

de manera que:

$$G(-A) + G(B) = G_R \left( \frac{k_a(A)}{k_a(A) + k_b(B)} + \frac{k_b(B)}{k_a(A) + k_b(B)} \right) = G_R$$

De las relaciones 1) y 2) se deduce que en la radiólisis del complejo en presencia de cualquier otro soluto inhibidor, se combinan dos factores que modifican la velocidad de reacción:  $k_a$  y  $k_b$  (constantes de velocidad específica) y la concentración relativa de los dos solutos (A) y (B). La velocidad de reacción, por lo tanto, estará gobernada por un mecanismo competitivo entre el complejo y el soluto inhibidor por los radicales que producen la reacción de radiólisis.

La influencia de los inhibidores sobre  $G(-A)$  se produciría de la siguiente forma: el  $O_2$ ,  $F^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$  e  $I^-$  se están regenerando continuamente durante el proceso de radiólisis, según se vió previamente, por lo que sus concentraciones se pueden considerar constantes durante toda la experiencia.

Volviendo a la expresión:

$$G(-A) = G(\text{complejo}) = \frac{G_r}{1 + \frac{k_b(E)}{k_a(\text{complejo})}}$$

vemos que la concentración de complejo es cada vez menor en el transcurso de la reacción, por lo que el cociente  $\frac{k_b(E)}{k_a(\text{complejo})}$  se mantiene constante. Luego  $G(\text{complejo})$  sería función de  $C_x$  a un tiempo  $t_x$ . A menor  $C_x$  tendríamos un menor  $G(-A)$ . A esto podría deberse el cambio de pendiente hacia valores menores a tiempos de irradiación altos, como se puede observar en los gráficos N° donde la descomposición del complejo es casi total.

### 3 C. EFECTO DE LA CONCENTRACION INICIAL DE COMPLEJO EN EL PROCESO DE RADIOLISIS.

El gráfico N° 4 representa la radiólisis de una solución  $2 \times 10^{-2}$  M en complejo y  $1 \times 10^{-1}$  M en oxalato, y el gráfico N° 5 representa el proceso para una solución más diluída,  $0,5 \times 10^{-2}$  M en complejo. Ambas experiencias se realizaron en presencia de  $O_2$ .

Los valores de  $G(\text{complejo})$  calculados en estas condiciones presentaron variaciones respecto al cal

culado en la experiencia con una solución  $1 \times 10^{-2}$  M en complejo.

(Complejo)	O <sub>2</sub>	G (complejo)	(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>=</sup> ) moles/l
$2 \times 10^{-2}$	$10^{-2}$	2.73	$10^{-1}$
$1 \times 10^{-2}$	$10^{-2}$	2.35	$10^{-1}$
$0.5 \times 10^{-2}$	$10^{-2}$	2.26	$10^{-1}$
$1 \times 10^{-2}$	0	3.00	$10^{-1}$

Se observa que para una concentración de O<sub>2</sub> constante, el valor de G aumenta a medida que aumenta la concentración inicial de complejo en la solución irradiada, aproximándose al valor de G calculado en soluciones libres de O<sub>2</sub>. Este aumento del valor de G con la concentración inicial de complejo presente en la solución podría deberse a un aumento de las probabilidades de reacción entre complejo y radical, ( $k_a \times [A]$ ), disminuyendo así las probabilidades de reacción entre O<sub>2</sub> y radical, haciéndose menos significativo el efecto inhibitor del O<sub>2</sub>.  
tenemos:

$$G(\text{complejo}) = \frac{\sum G_r}{1 + \frac{k [O_2]}{k_c (\text{complejo})}}$$

donde  $k_{O_2} [O_2] = \text{constante}$

$G(\text{complejo})$  calculado en esta forma se hace igual a  $\sum G_r$ , cuando el denominador de la expresión es igual a uno. Esto sucede cuando el cociente  $\frac{k_{O_2} [O_2]}{k_c(\text{complejo})}$  se hace cero.

Cuando el valor de  $k_c(\text{complejo})$  aumenta y la concentración de  $O_2$  se mantiene constante, el valor de este cociente se hace cada vez menor y el valor de  $G(\text{complejo})$  tiende a  $\sum G_r$ .

Ahora bien, en el caso extremo cuando se irradian soluciones libres de  $O_2$ , tenemos que  $(O_2) = 0$  y  $G(\text{complejo}) = \sum G_r$ , ya que al no existir otro soluto que el complejo en la solución el radical atacante interactuará solamente con el complejo.

Desarrollando la expresión:

$$G(\text{complejo}) = \frac{\sum G_{\text{rad}}}{1 + \frac{k_{O_2} [O_2]}{k_c(\text{complejo})}}$$

tenemos:

$$\frac{(\text{complejo})}{G(\text{complejo})} = \frac{K_{O_2} [O_2]}{k_{\text{complejo}} \sum G_{\text{rad}}} + (\text{complejo}) \times \frac{1}{\sum G_{\text{rad}}}$$

donde  $k_{O_2} (O_2) = \text{constante}$

$k_{\text{complejo}} = \text{constante velocidad específica para la reacción entre radical y complejo}$

$\Sigma G_{\text{rad}} = \text{constante} = 3.0$

Como una comprobación para este efecto

se graficó:

$\frac{(\text{Complejo})}{G(\text{complejo})}$  vs (complejo)

El resultado, como se observa en el gráfico N° 6, es una línea recta, cuya pendiente es  $\frac{1}{\Sigma G_r} = 0.33$  y el intercepto al eje y es  $\frac{k_{O_2} (O_2)}{k_a G_{\text{rad}}} = 0.05$

### 3 D. EFECTO DE LOS HALUROS EN LA RADIOLISIS DE SOLUCIONES DE COMPLEJO LIBRES DE O<sub>2</sub>.

Se estudió el efecto de los iones  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  e  $I^-$  sobre la radiólisis, a una concentración de  $10^{-2}M$  del haluro. Se empleó esta concentración para comparar el efecto inhibitor de estos iones con el  $O_2$  en condiciones experimentales similares.

En las experiencias realizadas en presencia de haluro se observa una marcada disminución de la velocidad de radiólisis del complejo hasta llegar a una in

hibición total cuando se usa ión  $I^-$ . Esto puede analizarse directamente a partir del gráfico N° 7 o de los valores de  $G(X^-)$  calculados en cada caso:

$$G(I) = \quad G(Br) = 1.3 \quad G(Cl) = 0.30 \quad G(F^-) = .3$$

Podemos deducir por lo tanto, que el efecto inhibitor de la reacción en estas condiciones sería en el orden:



La acción inhibitora del  $O_2$ ,  $G(O_2) = 0.60$  sería un poco mayor que la del  $Cl^-$ .

### 3 E. TIEMPO DE INDUCCION

En algunos casos se ha descrito la existencia de un período de inducción en la radiólisis de complejos. Así Katakis y Allen (23) en la radiólisis del  $(Co(NH_3)_6)^{+3}$  y  $(Co(NH_3)_5H_2O)^{+3}$  observaron que no son los radicales provenientes de la descomposición radiolítica del agua los que actúan directamente sobre el complejo sino que es una especie reactiva intermediaria, producto

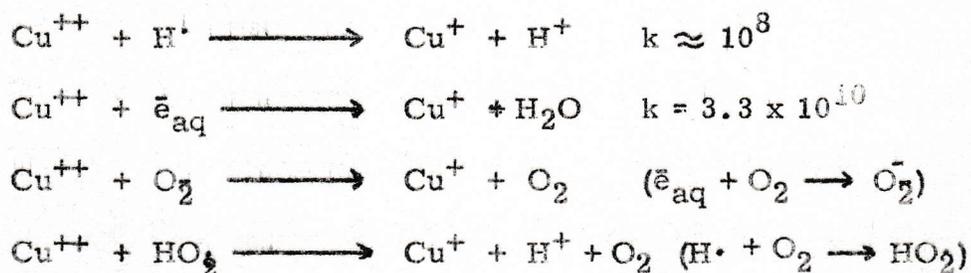
de la acción oxidante o reductora de los radicales primarios sobre el sustrato. La radiólisis del complejo comienza entonces cuando se alcanza una dada concentración de estos radicales intermediarios. Estos radicales que a veces aparecen entre los productos son bastante reactivos y a su vez pueden iniciar otras reacciones químicas (reacciones en cadena) y participar en ellas o crear nuevos radicales. Esto se traduce en un aumento de la velocidad de reacción (1).

El período de inducción se presenta generalmente en complejos cuyo ión central está muy rodeado por los ligandos, siendo éstos los que reaccionan primero con la especie o radical atacante. No sucede así con los complejos en que el ión central está descubierto, siendo éste el atacado directamente por los radicales provenientes de la descomposición radiolítica del agua.

En la radiólisis del bisoxalato Cu II en presencia de  $O_2$  se observa un período de más o menos 15 minutos en que no se produce descomposición apreciable del complejo. Este período de inducción podría deberse al tiempo necesario para alcanzar una concentración mínima de al

guna especie intermedia, que actuaría posteriormente catalizando la reacción.

Esta especie podría ser el Cu I producto de la reducción del Cu II según las reacciones (24, 25):



Luego el Cu I dismutaría a  $\text{Cu}^0$  y Cu II, este último en presencia de iones oxalato en el medio restablecería el complejo. La presencia de  $\text{Cu}^0$  se detectó como un fino polvillo metálico decantado en los tubos con soluciones irradiadas. La acción del Cu I sería servir de puente electrónico entre el radical atacante y el Cu II. La desaparición del período de inducción en las experiencias con soluciones libres de  $\text{O}_2$  se explicaría por el hecho que al no haber competencia entre los solutos  $\text{O}_2$  y complejo por los mismos radicales ( $\text{H}^{\cdot}$  y  $\bar{e}_{\text{aq}}$ ), la concentración de Cu I necesaria para catalizar la reacción se alcanzaría en un menor tiempo.

MECANISMOS DE REACCION SUGERIDO PARA LA RADIO-  
LISIS DEL BISOXALATO CU II.

Como se explicó anteriormente, el valor de G representa el número de moléculas o iones producidos de un determinado radical, bajo condiciones experimentales dadas por 100 ev de energía absorbida. Ahora bien, como por cada radical proveniente de la descomposición radiolítica del agua y que participe efectivamente en la radiólisis del complejo se descompone una molécula de éste, tendríamos que  $\sum G(\text{radicales}) = G(\text{complejo})$ .

Los valores de G para los distintos productos de radiólisis del agua han sido determinados y así también sus variaciones con el pH (1, 26). Katakis y Allen (23) estudiaron la radiólisis de los iones acuopentamino y hexamino Co. determinando un  $G(\text{complejo}) = 2.5$ , valor que es aproximadamente igual al  $G(\dot{\text{O}}\text{H})$  en medio ácido. Esto permitió a los autores sugerir que el radical  $\dot{\text{O}}\text{H}$  era el atacante inicial en el proceso. Por cada  $\dot{\text{O}}\text{H}$  que se genera se descompone un ión de complejo.

N. Zevos (27) en la radiólisis de soluciones de complejos de Co calculó  $G(\text{Co}) = 2.95$ , valor que coincide con el calculado para el  $G(\dot{\text{O}}\text{H})$ . El resultado indicó que el radical  $\dot{\text{O}}\text{H}$  es la única especie que interviene en la radiólisis del  $(\text{en})_3\text{Co III}$ .

La ausencia de un período de inducción es otro hecho que indica que el  $\dot{\text{O}}\text{H}$  actúa directamente con el complejo. Este mismo autor encontró para el  $\text{Co}(\text{NH}_3)^{-3}$  que el  $G(\text{Co II}) = 3.3$ .

Si se considera que el valor de  $G(\bar{e}_{\text{aq}}) = 2.85$  y  $G(\dot{\text{H}}) = 0.55$ , la suma de estas dos cantidades representaría una posible reducción equivalente a 3.4 iones por 100 ev, valor que coincide con el  $G(\text{Co}) = 3.3$ , indicando que el grueso de la reacción de radiólisis en solución nuestra podría ser llevada a cabo por electrones hidratados.

Similares conclusiones se dedujeron de trabajos realizados en este laboratorio, en la radiólisis de soluciones acuosas de complejos de Co. Así en experiencias con soluciones de  $(\text{en})_2\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot \text{ClO}_4$  en que se postula un ataque por radicales  $\dot{\text{O}}\text{H}$  a los ligandos, los valores de  $G(\text{complejo}) = 3.36$  coinciden con el valor de  $G(\dot{\text{O}}\text{H}) = 3.3$  en medio ácido (27).

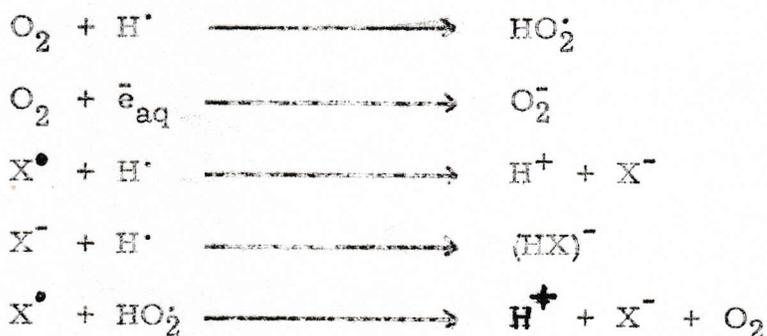
También M. M. Silva (28) en experiencias con soluciones aireadas y sin  $\text{O}_2$  de complejos perclorato tetraamin oxalato Co III y perclorato tetraamin diaquo Co III obtuvo resultados similares.

Si se compara el valor de  $G(\text{H}^{\text{O}} + \bar{e}_{\text{aq}}) = 2.35$  en medio neutro (26, 1) con el valor encontrado en nuestras expe-

riencias, podemos postular que serían estas dos especies reductoras,  $H^{\circ}$  y  $\bar{e}_{aq}$ , las comprometidas en la radiólisis del complejo.

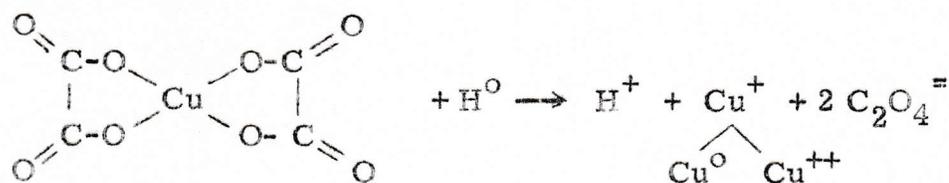
Un ataque por radicales  $\dot{O}H$  debería descartarse ya que estos reaccionan principalmente con los iones oxalato presente en el medio, y su presencia como comprobamos, no afecta la velocidad de radiólisis del complejo.

En cambio, la presencia de iones haluro o de  $O_2$  en la solución de complejo, inhibe en mayor o menor grado la reacción ya que éstos reaccionan con los radicales  $H^{\circ}$  de acuerdo a las reacciones:

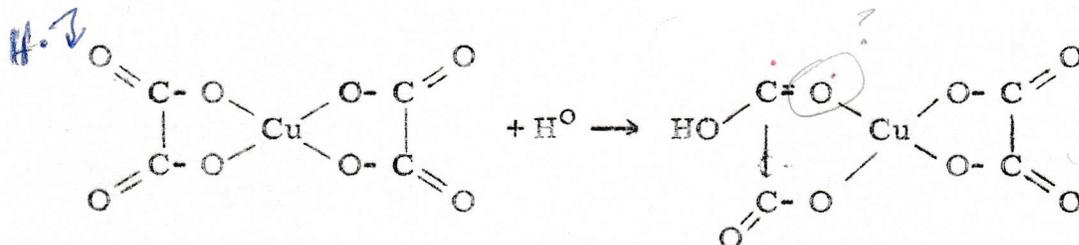


Finalmente podríamos postular que las posibilidades de ataque del  $H^{\circ}$  sobre el complejo serían las siguientes:

- a) sobre el metal directamente, reduciendo el Cu II a Cu I, en un ataque por la cara basal:



b) sobre el grupo carbonilo C=O, de la siguiente manera:



c) sobre el grupo oxalato, sirviendo éste como puente y traspasando directamente el  $\bar{e}$  al Cu central, en forma similar a la acción sobre el metal directamente.

Postular un mecanismo más completo requiere un estudio más acabado del proceso, lo que implicaría realizar análisis de otros productos de la reacción, por ejemplo en fase gaseosa ( $\text{CO}_2$ ) y la determinación de los valores de G para establecer la estequiometría de la reacción. Sería conveniente realizar la radiólisis en diferentes condiciones de pH, por su efecto sobre el  $\bar{e}_{\text{aq}}$ , así también como examinar la acción de atrapadores más específicos de radicales generados en la radiólisis de agua como son:  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ , y estudiar eventuales intermedios como por ejemplo especies de Cu (I).

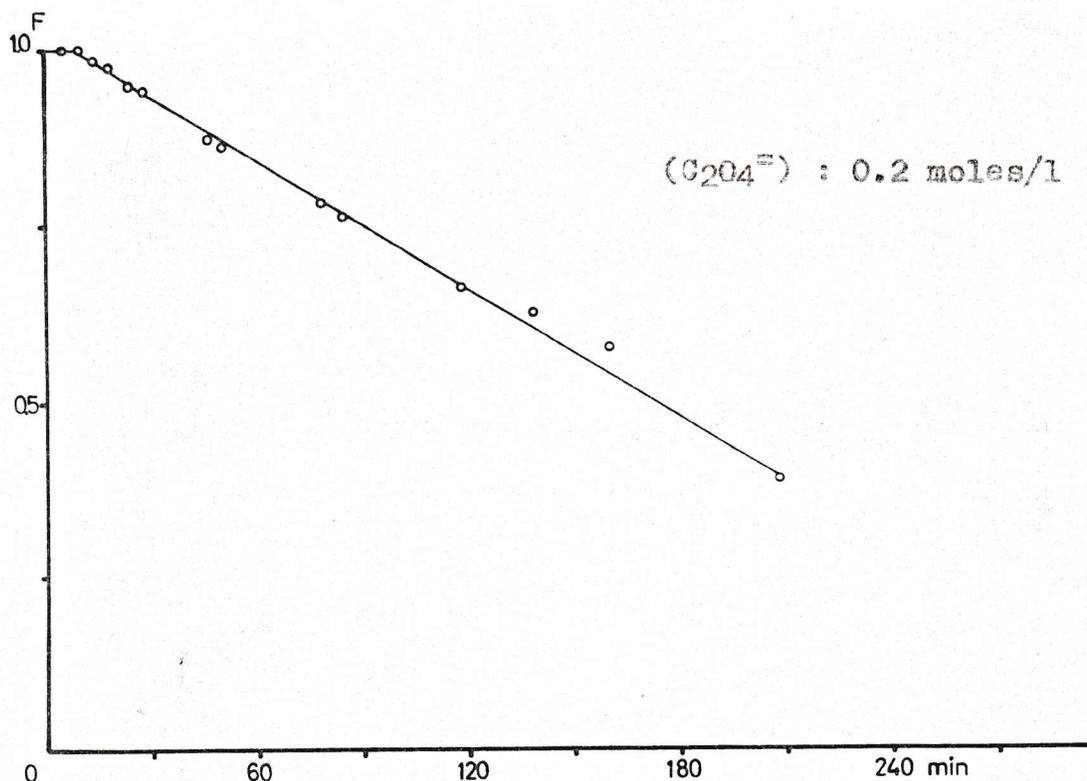


Fig. Nº 1- Efecto de la concentración de iones C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> sobre la radiólisis del bisoxalato Cu II. En presencia de O<sub>2</sub>.

(Cu(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)<sup>2-</sup> : 10<sup>-2</sup> M (C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>: 0.2 moles/l (O<sub>2</sub>): 0.01 moles/l

POSICION	MIN.	DOSIS(rads)	A <sub>x</sub>	F
7	5.0	61.625	0.3389	1.000
11	9.9	121.550	0.3389	1.000
9	13.6	167.025	0.3338	0.985
16	17.5	215.900	0.3311	0.976
14	24.5	301.750	0.3219	0.949
8	27.3	336.600	0.3204	0.944
1	45.9	566.100	0.2976	0.875
4	50.5	622.200	0.2948	0.867
10	75.5	930.750	0.2673	0.783
2	83.2	1.025.100	0.2617	0.767
6	117.9	1.329.825	0.2281	0.665
5	137.6	1.695.750	0.2164	0.630
12	158.9	1.958.400	0.2000	0.580
13	208.6	2.570.400	0.1380	0.393

$$A_0 = 0.3389$$

$$A_{\infty} = 0.0080$$

Cálculo de la recta por cuadrados mínimos :  
(desde t. = 13.6 min. adelante)

$$F = at + b$$

$$a = - 0.003$$

$$b = 1.025$$

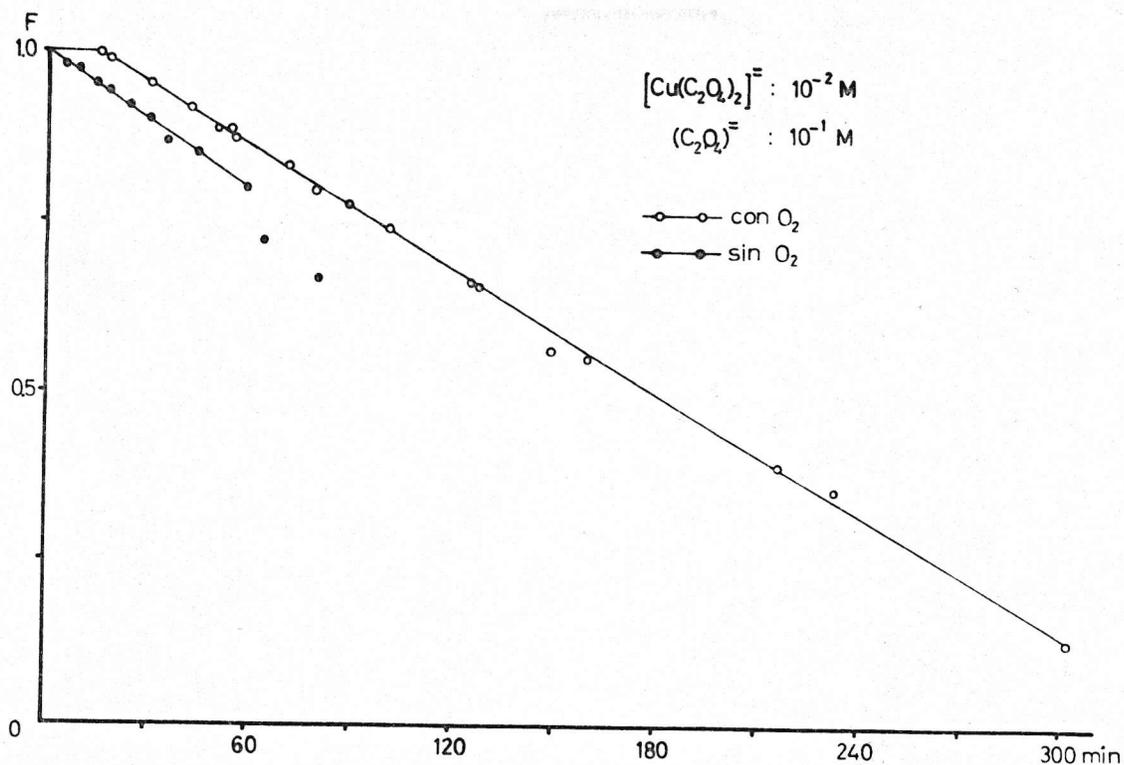


Fig. Nº 2- a) Efecto de la concentración de iones  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  sobre la radiólisis del bisoxalato Cu II, en presencia de  $\text{O}_2$ .

$(\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)^{2-} : 10^{-2} \text{ M}$      $(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-} : 0.1 \text{ moles/l}$      $\text{O}_2 : 0.01 \text{ moles/l}$

POSICION	MIN.	DOSIS(rads)	$A_x$	F
15	15.0	187.050	0.3419	1.000
17	18.1	233.334	0.3350	0.986
18	30.2	376.680	0.3265	0.960
2	41.6	518.580	0.3152	0.920
14	49.9	642.930	0.3015	0.885
5	55.0	686.280	0.3002	0.875
3	68.4	881.049	0.2900	0.851
9	71.0	844.950	0.2873	0.836
12	79.4	990.720	0.2744	0.798
1	89.4	1.150.488	0.2654	0.776
11	91.1	1.206.690	0.2580	0.754
10	97.7	1.214.955	0.2544	0.743
8	98.3	1.555.560	0.2496	0.729
6	125.9	1.573.830	0.2283	0.665
13	127.4	1.644.300	0.2245	0.653
16	161.0	2.388.150	0.1893	0.547
7	232.6	2.944.975	0.1263	0.357

Cálculo de la recta por cuadrados mínimos:  
(Desde  $t = 18.1 \text{ min.}$  adelante)

$$F = at + b$$

$$a = - 0.003$$

$$b = 1.040$$

$$A_0 = 0.3419$$

$$A_{300} = 0.0080$$

FIG. Nº 2- b) Efecto del O<sub>2</sub> en la radiólisis del bisoxalato Cu II.  
Radiólisis de una solución 10<sup>-2</sup> M en presencia de  
0.1 moles/l de iones C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>=</sup> y ausencia de O<sub>2</sub>.

(Cu(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)<sup>=</sup> : 10<sup>-2</sup> M      (C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sup>=</sup> : 0.1 moles/l      O<sub>2</sub> : 0

POSICION	MIN.	DOSIS(rads)	A <sub>x</sub>	F
1	5.0	54.020	0.3351	0.982
2	9.1	97.820	0.3318	0.972
5	13.5	145.635	0.3249	0.951
16	17.8	185.420	0.3239	0.943
14	24.0	259.150	0.3228	0.926
10	29.6	319.740	0.3102	0.907
18	34.5	373.030	0.3028	0.870
15	44.1	476.325	0.2974	0.854
11	58.0	626.340	0.2949	0.818
13	64.4	695.325	0.2497	0.726
17	80.3	867.240	0.2314	0.691

Cálculo de la recta por cuadrados mínimos:

$$F = at + b$$

$$a = - 0.003$$

$$b = 0.992$$

$$A_0 = 0.3411$$

$$A_{00} = 0.0080$$

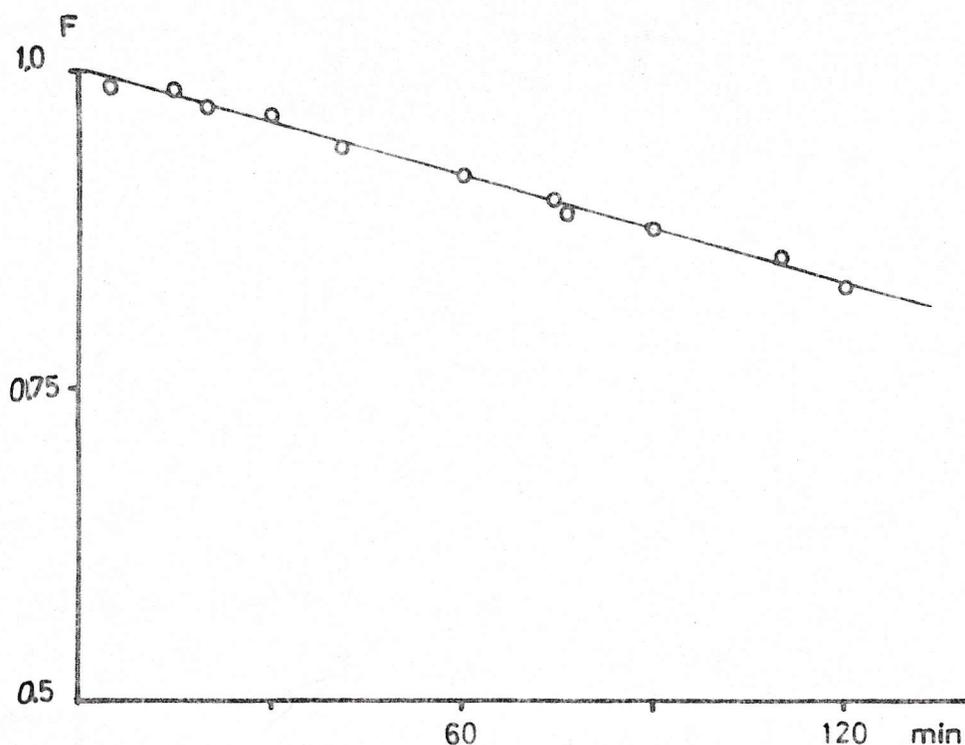


Fig. Nº 4 - Efecto de la concentración inicial de complejo en el proceso de radiólisis. En presencia de O<sub>2</sub>.

(Cu(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)<sup>=</sup> : 2 x 10<sup>-2</sup> M (C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sup>=</sup> : 0.1 moles/l (O<sub>2</sub>) : 0.01 moles/l

POSICION	MIN.	DOSIS(rads)	A <sub>x</sub>	F
15	5.0	52.925	0.6098	0.986
14	14.7	155.490	0.6098	0.986
7	20.0	211.700	0.6010	0.972
1	30.6	324.120	0.5978	0.965
6	41.1	435.080	0.5861	0.947
18	60.4	639.480	0.5685	0.919
11	74.0	782.925	0.5560	0.898
10	75.5	799.350	0.5499	0.888
6	602.1	6.373.922	0.2021	0.327
18	610.2	6.458.748	0.1811	0.293
10	612.4	6.482.619	0.1804	0.292

$$A_0 = 0.6182 \quad A_{\infty} = 0.0080$$

Cálculo de la recta por cuadrados mínimos :

$$F = at + b$$

$$a = - 0.001$$

$$b = 0.985$$

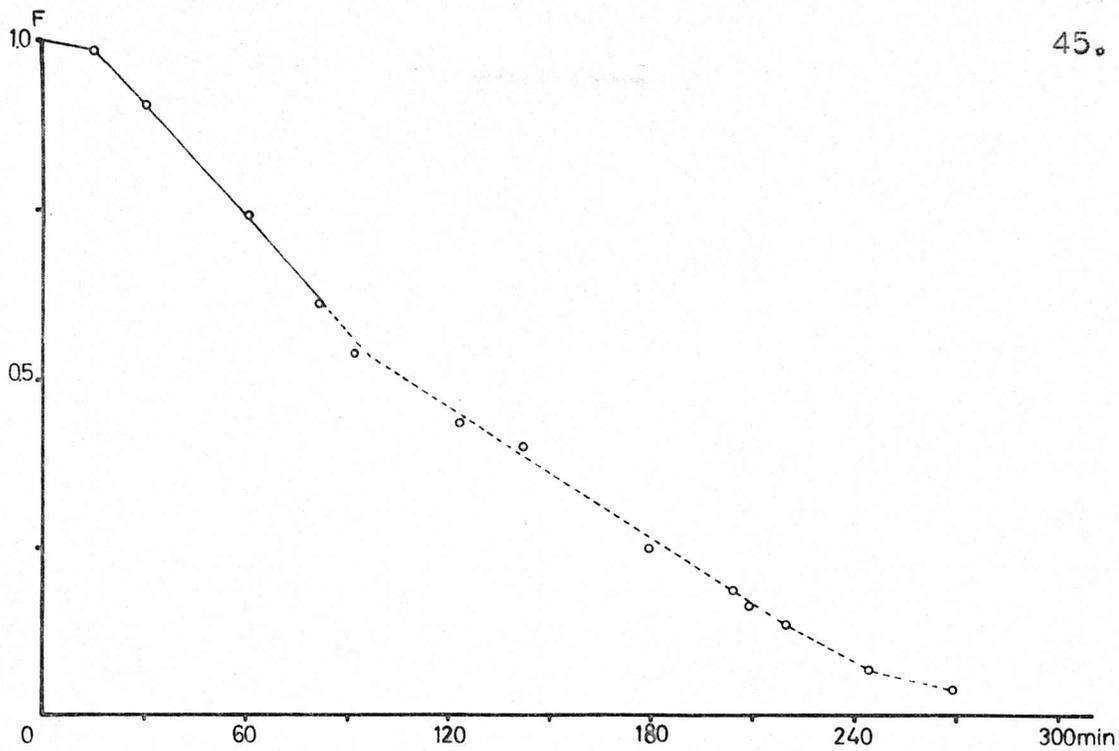


Fig. Nº 5 - Efecto de la concentración inicial de complejo en el proceso de radiólisis. En presencia de O<sub>2</sub>.

(Cu(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)<sup>2-</sup> : 0.5 x 10<sup>-2</sup> M (C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> : 0.1 moles/l (O<sub>2</sub>) : 0.0.1 moles/l

POSICION	MIN.	DOSIS(rads)	A <sub>x</sub>	F
18	15.0	181.770	0.1698	0.985
15	29.8	361.050	0.1575	0.910
6	60.4	750.960	0.1306	0.747
10	80.7	1.103.760	0.1090	0.615
1	91.8	1.113.030	0.0965	0.539
11	122.5	1.424.280	0.0804	0.441
8	141.8	1.763.200	0.0748	0.407
7	178.8	2.166.300	0.0490	0.250
13	204.3	2.540.160	0.0396	0.192
16	208.8	2.629.840	0.0353	0.166
17	244.1	2.958.120	0.0274	0.118
9	269.2	3.261.900	0.0087	0.004

$$A_0 = 0.1722$$

$$A_{00} = 0.0080$$

Cálculo de la recta por cuadrados mínimos:  
(desde t = 15.0 min. hasta t = 91.8 min.)

$$F = at + b$$

$$a = - 0.006$$

$$b = 1.093$$

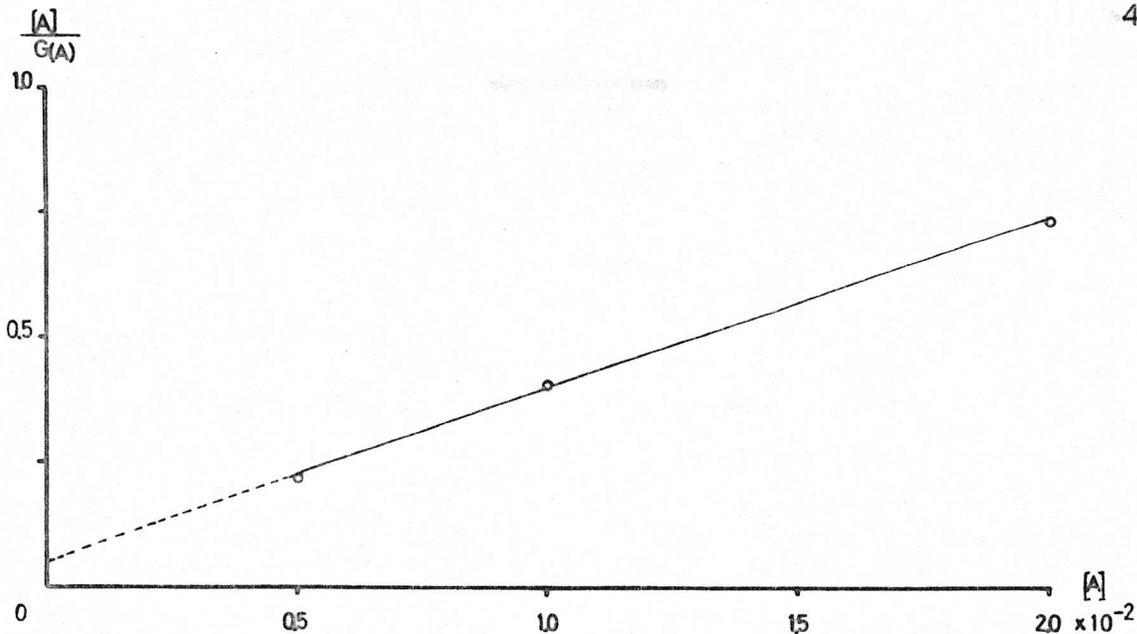


Fig. Nº 6- Efecto de la concentración de complejo (A) sobre el valor de  $G(\text{complejo})$ . En presencia de 0.1 moles/l de iones  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  y 0.01 moles/l de  $\text{O}_2$ .

(Complejo)=(A)	$G(\text{complejo})=G(A)$	$(A)/G(A)$
$2.0 \times 10^{-2}$	2.73	$0.733 \times 10^{-2}$
$1.0 \times 10^{-2}$	2.35	$0.425 \times 10^{-2}$
$0.5 \times 10^{-2}$	2.26	$0.221 \times 10^{-2}$

$$\frac{(A)}{G(A)} = m(A) + n$$

$$m = \frac{1}{G_r} = 0.33$$

$$n = \frac{k_{\text{O}_2} (\text{O}_2)}{k_A G_r} = 0.05$$

BIBLIOGRAFIA

1. J. W. T. Spinks and Q. J. Woods. "An introduction to radiation Chemistry". J. Willey & Sons. Inc. (1954).
2. T. J. Sworski. J. Am. Chem. Soc. 76: 4687 (1954).
3. I. Draganić. Nucleonics. 21:.... (1963).
4. N. W. Holm, I. Draganić. Atompraxis 14: 495 (1968).
5. Z. D. Draganić, I. Draganić y M. Kosanić. J. Phys. Chem. 68: 2085 (1964).
6. Z. D. Draganić, I. Draganić y M. Kosanić. J. Phys. Chem. 70: 1418 (1966).
7. N. Getoff, F. Schworer, M. Marković, K. Schested y S. O. Nielsen. J. Phys. Chem: 75: (1971).
8. O. Micić y I. Draganić. Int. J. Radiat, Phys. Chem. 1: 287 (1969).
9. Z. D. Draganić, M. Kosanić y M. T. Nedadović. J. Phys. Chem. 71: 2390 (1967).
10. A. O. Allen. "The Radiation Chemistry of water and aqueous solution". D. van Nostrand Co. Inc. (1961).
11. Z. Draganić y I. Draganić. J. Phys. Chem. 76: (1972).
12. M. Anbar y P. Neta. Trans. Faraday Soc. 63: 141 (1967).
13. M. Anbar y E. Hart. J. Phys. Chem. 71: 4163 (1967).
14. S. Khorana y W. Kami. J. Phys. Chem. 75: 26 (1971).

15. Kirschner S. "Inorganic Synthesis" VI. E.G. Rochow. Mc Graw-Hill Book Co. New York 1960. p. 1.
16. J.R. Darley and J.I. Hoppé. J.Chem.Ed. Vol. 49 N° 5 Mayo 1972/365.
17. Kotra V. Krishnamurty and Gordon M. Harris. Chem.Revs. 61:213 (1961).
18. A. Mc Auley y G.H. Nancollas. Trans.Faraday Soc. 56:1165 (1960).
19. Eritton y Jarret. J.Chem.Soc. 1489 (1936).
20. J.M.Romero. Unidad de investigación en Química Inorgánica Depto. Química. Fac. Ciencias U.Chile.
21. F.H. Attix, W. Roesch. E. Tochilin. "Radiation Dosimetry". Vol. 2 (1968). "Inorganic Synthesis" VI. E.G. Rochow. Mc
22. Manual Técnico del agua. Degremont. p.908 (1973).
23. Katakis y A.O. Allen. J.Phys.Chem. 68: Vol(1968). Mayo
24. S. Gordon, E.J. Hart, M.S. Matheson, J. Rabani y J.K. Thomas. J.Am.Chem.Soc. 85: 1375 (1963). Chem.Revs.
25. P. Riez, E.J. Hart. J.Phys.Chem. 63: 858 (1962).
26. F.S. Dainton y G.W.S. Watt. Nature 195:1294 (1962).
27. N. Zevos. "The Radiolysis of aqueous solutions of Co Complexes". 72: 1506 (1968). J.Chem.Soc. 1489 (1936).
28. M. Silva. "Radiólisis de complejos aaminados de Co III en solución acuosa". Depto. Química Fac. Ciencias U. Chile.

21. F.H. Attix, W. Roesch, E. Tochilin. "Radiation Dosimetry".

15. Kirschner S. "Inorganic Synthesis" VI. E.G. Rochow. Mc