

Radiotrazadores en el estudio de los procesos químicos

Boris I. Kharisov*

Resumen

Se revisan las principales aplicaciones de los radioisótopos en el estudio de los mecanismos de reacciones químicas y en la determinación de varias constantes de compuestos y procesos químicos.

I. INTRODUCCIÓN

Es sabido que los átomos de diferentes isótopos del mismo elemento químico se distinguen por el número de neutrones en los núcleos y tienen idéntica estructura de sus capas electrónicas, por eso las propiedades químicas de sus compuestos son muy similares. Al cambiar la composición isotópica de una sustancia, se pueden estudiar más profundamente las propiedades de los compuestos químicos.

En comparación con los métodos tradicionales, el "método de radiotrazadores", MRT (uso de los átomos radiactivos para estudiar las sustancias y procesos químicos) se caracteriza por una mayor sensibilidad, simplicidad del equipo y exactitud de determinación, por eso se usa mucho en varias áreas: química, física, biología, ingeniería, medicina, etc. Existen tres direcciones principales de su uso:

1. *Estudio de movimientos de sustancias en varios sistemas.* Los radioisótopos se introducen a un sistema, y luego se determina su posición en diferentes partes de ésta. Así se determinan, por ejemplo, los coeficientes de difusión.
2. *Estudio de mecanismos de procesos y transformaciones.* Así se determinan, por ejemplo, las constantes de reacciones reversibles, sitios de formación y destrucción de enlaces en moléculas, etc.

3. *Determinación de cantidad de sustancias,* por ejemplo, determinación de solubilidad de compuestos poco solubles o su presión de vapor saturado.

En esta revisión se describen los métodos principales del uso de los radiotrazadores en varios procesos químicos.

II. USOS EN QUÍMICA FÍSICA E INORGÁNICA¹

a. Determinación de solubilidad

Los métodos tradicionales de determinación de solubilidad de sustancias poco solubles se basan en las mediciones de conductimetría, potenciometría o polarografía, que tienen sus propios desventajas y límites. El uso del MRT para estos objetivos permite usar cualquier compuesto en cualquier solvente (polar o no polar, estable o inestable, volátil, etc.) o sus mezclas, en presencia o ausencia de otros compuestos.

Vamos a ver, como se determina la solubilidad de un compuesto, si se conoce su actividad específica. La actividad registrada de los m gramos de un compuesto es $I_{sólida}$, la actividad del mismo compuesto en V mL de su solución es $I_{solución}$. Ya que durante el paso a la solución la composición isotópica de los compuestos no cambia las actividades específicas de este compuesto en fase sólida

$$I_{esp.,sólida} = I_{sólida}/m$$

y en solución $I_{esp.,solución}$ deben ser iguales:

$$I_{esp.,sólida} = I_{esp.,solución} = I_{esp.}$$

En el caso, cuando 1 mL de la solución saturada contiene s gramos del compuesto (o sea, su solubilidad s se mide en g/mL),

$$I_{esp.,solución} = I_{solución}/Vs$$

Se puede transformar esta ecuación como

*

Facultad de Ciencias Químicas, UANL.

$$I_{sólida}/m = I_{solución}/Vs$$

y determinar la solubilidad como

$$s = I_{solución} m / (I_{sólida} V) = I_{solución} / (I_{esp.} \cdot V)$$

Si es necesario determinar la solubilidad como L moles por 1 litro (mol/L), la fórmula anterior se transforma en:

$$L = 10^3 s / M = 10^3 I_{solución} m / M I_{sólida} V = \\ = 10^3 I_{solución} / M I_{esp.} V,$$

donde M es el peso molecular de la sustancia.

Si es necesario evaluar la solubilidad del $BaSO_4$ a 25 °C en una solución de NaCl (0.01 mol/L), se usa $^{133}BaSO_4$ que tiene, por ejemplo, la actividad $5.5 \cdot 10^8$ imp./(min·g). La actividad de la sustancia, registrada después de haber evaporado 2 mL de la solución, es 2570 imp/min (sin fondo natural). En este caso

$$s = 2570 / (5.5 \cdot 10^8 \cdot 2) = 2.3 \cdot 10^{-6} \text{ g/mL};$$

$$L = 2.3 \cdot 10^{-6} \cdot 10^3 / 234 \text{ (peso molecular de } BaSO_4) \\ = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L.}$$

b. Determinación de presión de vapor saturado

Frecuentemente se necesitan datos sobre las presiones muy bajas de vapor saturado ($< 10^{-4}$ Pa). Al usar el MRT, se puede determinar el peso de sustancia en fase gaseosa y la densidad del vapor saturada. Como un ejemplo, vamos a examinar cómo se determina la presión del vapor de As, marcado con ^{76}As que tiene la actividad específica $I_{esp.}$. Este se pone a la zona 1 de la ampolla (figura 1), luego la ampolla se vacía y se sella. La ampolla se calienta en la mufla a temperatura dada (T , K), luego se prende la

corriente en la espiral 3, y las zonas 1 y 4 se separan. Después de enfriar la ampolla, se determina la actividad I (imp./min) del arsénico desublimado en la zona 4 y el volumen V de ésta. La presión de vapor (en Pa) se calcula de acuerdo con la fórmula $p = RT/MV \cdot I/I_{esp.}$ ($R = 8314 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{K})$, M es el peso molecular del vapor). A veces la ampolla se enfría momentáneamente en el nitrógeno líquido o agua; después de eso, se analiza el contenido de la zona 4.

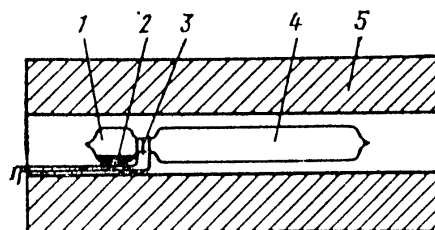


Fig. 1. El equipo para determinar la presión de vapor saturado

1 – zona donde se coloca el compuesto de estudio, 2 – compuesto (As), 3 – espiral, 4 – zona de condensación, 5 – mufla.

Otro ejemplo de aplicación de radioisótopos para determinar la presión de vapor de compuestos volátiles es el uso del ^{60}Co en su aducto volátil $Co(acac)_2$ dipy, reportado en nuestro trabajo anterior².

c. Determinación de coeficientes de autodifusión

Para determinar el coeficiente de autodifusión D de átomos o iones de un compuesto o material, sobre la superficie de éste se pone la capa del mismo compuesto conteniendo un radioisótopo (por la electrólisis, evaporación de solución, etc.). La muestra se calienta hasta la temperatura de estudio (T) y se mantiene en estas condiciones durante el tiempo t (para que el radioisótopo se penetre adentro de la muestra). Luego se quitan las capas finas (hasta 100 mcm) de la

muestra y se determinan sus actividades. Al saber el espesor de cada capa, se puede encontrar la dependencia de la concentración del radioisótopo a diferentes distancias de la superficie. Por ejemplo, la curva de distribución de ^{64}Cu en el monocristal de cobre metálico se presenta en la figura 2 ($T = 1336 \text{ K}$, $t = 4.1 \cdot 10^4 \text{ s}$).

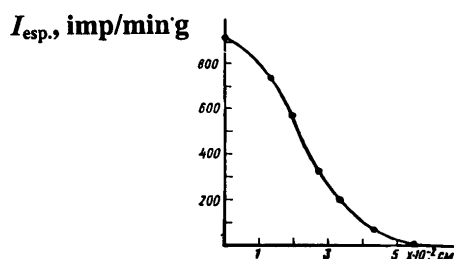


Fig. 2. Cambio de actividad de ^{64}Cu en el monocristal de cobre metálico.

La concentración C del isótopo a la distancia x de la superficie se determina así:

$$C = C_0 \exp(-x^2/4Dt) / \{2(\pi Dt)^{1/2}\},$$

donde C_0 es la concentración inicial de la sustancia que difunde.

d. Determinación de área de superficie

La técnica llamada “el método del cambio superficial” se usa para determinar el área de superficie por las reacciones de cambio isotópico entre sustancias sólidas y sus soluciones saturadas (o vapores) que contienen un radioisótopo. Las muestras del estudio están en contacto con la solución hasta que se establezca un equilibrio entre dos fases (0.25-0.5 horas). Luego se determina el número de los átomos del

radioisótopo que pasó desde la solución a la capa superficial y se calcula su peso. Una de las fórmulas para calcular el área de superficie S es la siguiente¹:

$$S = 8.45 \cdot 10^7 s V (I_0 - I_{\text{solución}}) / \rho^{2/3} m I_{\text{solución}} M^{1/3},$$

donde s es la solubilidad de sustancia (g/mL), V es el volumen de solución (mL), I_0 es la actividad total en el sistema (imp/min), $I_{\text{solución}}$ es la actividad de la solución, ρ es la densidad de sustancia, m es el peso de la muestra sólida, M es su peso molecular.

e. Estudio de la cinética de reacciones entre gases y sustancias sólidas

El uso de gases marcados con los radioisótopos puede simplificar considerablemente algunos problemas industriales relacionados con el contacto “gas-sólido” como es el caso de la separación de mezclas de elementos. Como un ejemplo, vamos a examinar como se puede determinar la temperatura del inicio de la reacción entre el cloro gaseoso y el cobalto metálico (figura 3).

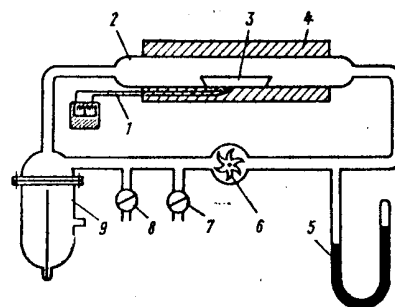


Fig. 3. Equipo para estudiar la cinética de reacciones de cloración.

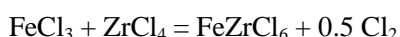
1 – termopar, 2 – tubo de reacción, 3 – lugar donde se coloca el metal, 4 – mufla, 5 – manómetro, 6 – bomba, 7 – llave para introducir el gas (cloro), 8 – llave para evacuar gases del sistema, 9 – medidor de radiactividad.

El metal se coloca en la zona 3 del equipo, luego el espacio se llena con el $^{36}\text{Cl}_2$. Al usar el medidor 9, se

registra la actividad de la fase gaseosa a temperaturas diferentes. Entre la temperatura ambiente hasta la del inicio de la reacción, la actividad de fase gaseosa no presenta cambio; después de empezar la reacción, la actividad baja, ya que el producto CoCl_2 tiene la presión de vapor muy baja y prácticamente no pasa a la fase gaseosa.

f. Estudio de mecanismos de reacciones inorgánicas

En nuestros trabajos recientes,^{3,4} se describe el uso del isótopo ^{36}Cl para estudiar la interacción entre los cloruros de hierro (FeCl_3) y circonio (ZrCl_4). Debido a la necesidad de mejorar la purificación del circonio de hierro para los objetivos de la industria nuclear (el circonio se utiliza en la construcción de reactores), este sistema fue estudiado profundamente,³⁻⁶ y fue encontrado que a temperaturas mayores de 300°C se forma el hexaclorocirconato de hierro FeZrCl_6 y desprendiéndose el cloro libre:



Eso es uno de pocos ejemplos cuando el hierro en el número de oxidación inestable (+2) puede existir a temperaturas altas en presencia de un oxidante tan fuerte como el cloro molecular. El FeZrCl_6 existe en estas condiciones debido a peculiaridades de su estructura⁵.

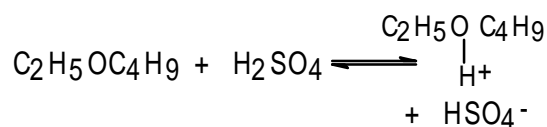
Al estudiar la distribución del cloro-36, introducido al FeCl_3 , entre los productos de reacción (FeZrCl_6 y Cl_2), fue encontrado que casi toda la radiactividad (98%) pasa al producto sólido (FeZrCl_6):



Con base a este curioso hecho (el cloro se elimina no del inestable FeCl_3 , sino del ZrCl_4 que es estable hasta 1300°C), así como en otros métodos físico-químicos aplicados, fue propuesto el mecanismo de interacción entre dichos cloruros⁴. Este mecanismo incluye la absorción de las moléculas de Fe_2Cl_6 (que están en la fase gaseosa) por los cristales del ZrCl_4 , transferencia de electrón (como resultado, de la formación de Fe(II)), a partir de Fe(III) y la eliminación de un átomo de cloro y formación de un hueco en la unidad de estructura de ZrCl_4 . Luego se forman los grupos-núcleos de FeZrCl_6 (poco volátiles) que crecen desde su vapor.

g. Estudio de mecanismos de procesos electroquímicos

Como un ejemplo de aplicación del MRT en la electroquímica, se estudió el mecanismo de electroconductividad de mezclas de H_2SO_4 y $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_4\text{H}_9$ no acuosas. Si el ^{14}C se inserta a los radicales C_2H_5 o C_4H_9 en el éter y ^3H (T) al ácido sulfúrico, en las condiciones de electrólisis los ^{14}C y ^3H se mueven simultáneamente. Por lo tanto, el proceso de formación de iones puede ser descrito por el esquema siguiente:



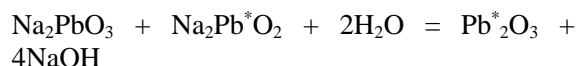
III. USOS EN LA QUÍMICA ORGÁNICA⁷

a. Estudio de equivalencia de enlaces químicos en moléculas

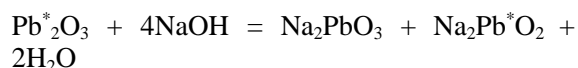
Uno de los métodos ("método de síntesis-descomposición") se basa en la síntesis de un

compuesto que contiene el radioisótopo a partir de las moléculas activa e inactiva y luego el producto se descompone formando las sustancias iniciales. Si la radiactividad se queda (completa o parcialmente) en la molécula que era activa antes de la síntesis, los enlaces en el producto final no son equivalentes. Si la radiactividad se distribuye igualmente entre las moléculas, los enlaces son equivalentes (esta conclusión es correcta únicamente en el caso cuando no hay cambio isotópico en el sistema). *Ejemplos:*

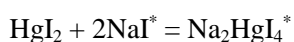
Enlaces no equivalentes. Pb_2O_3 . Síntesis.



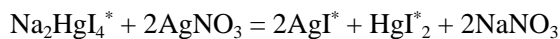
Descomposición.



Enlaces equivalentes. Na_2HgI_4 . Síntesis.



Descomposición.



Otro método (“*método de cambio isotópico*”) se basa en la diferencia de velocidades del cambio isotópico de los átomos, que tienen posiciones no equivalentes en la molécula. Por ejemplo, en el cambio isotópico entre PCl_5 y Cl_2 en CCl_4 , dos átomos de cloro se cambian rápido y tres más despacio, que corresponde a la estructura del PCl_5 presentada en figura 4.

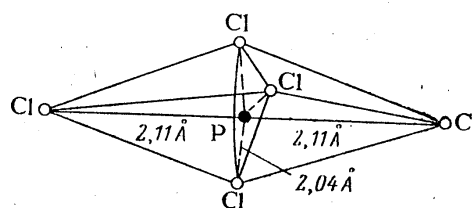
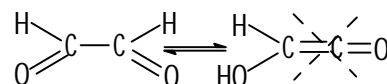


Fig.4. Estructura de PCl_5

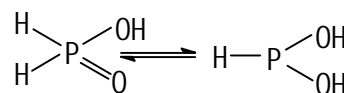
b. Estudio de la tautomería

Es sabido que el cambio de hidrógeno entre los compuestos orgánicos a temperatura ambiente tiene lugar solamente con los átomos H móviles (en los grupos OH, SH, NH), pero no tiene lugar con los H conectados con los átomos de carbono.

La ausencia de cambio de hidrógeno entre el glioxal y el agua prueba la ausencia de tautomería del glioxal que pudiera formar los grupos OH:



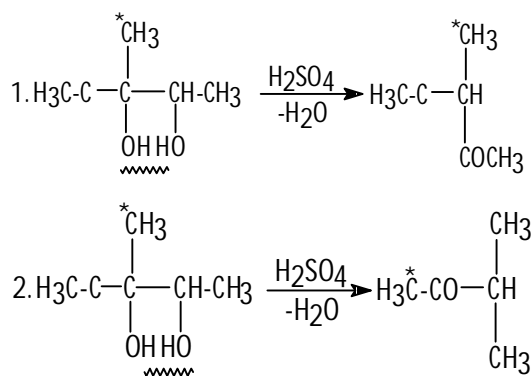
Mientras en el caso del H_3PO_2 , debido a la tautomería, tiene lugar el cambio entre todos los tres átomos de H:



c. Estudio de transposiciones moleculares

El estudio de la distribución intramolecular de los radioisótopos es el método más propagado entre otros que se relacionan con el MRT. Por ejemplo, dos

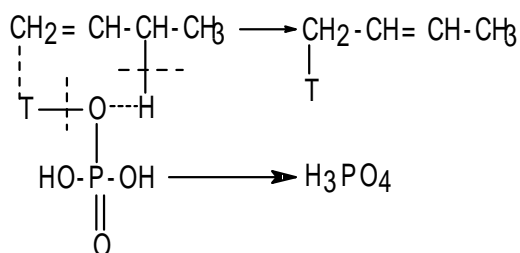
mecanismos pueden ser ofrecidos para la siguiente transposición:



Después de oxidar el producto final con HClO, se forma CH₃I inactivo. Ya que HClO oxida el grupo CH₃, conectado con el grupo CO, el primer esquema es correcto.

d. Estudio de isomerización

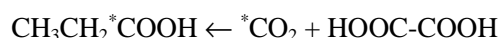
Aquí se introduce el radioisótopo a la sustancia que actúa como catalizador de isomerización. Por ejemplo, la isomerización del butileno tiene lugar en presencia de H₃PO₄. Si se pone el tritio (T) como "marcador" a este ácido, el tritio se inserta al grupo CH₃:



e. Estudio de procesos "Redox"

El MRT permite muy fácilmente determinar los lugares de ruptura de enlaces en los compuestos orgánicos en los procesos de

oxidación o reducción. Por ejemplo, el C₃H₅COOH, conteniendo ¹⁴C, en el grupo COOH se oxida con KMnO₄ en medio básico por dos vías:

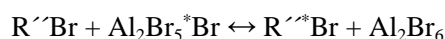
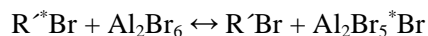


Se pueden comprobar estas dos rutas mediante la medición de la radiactividad del CO₂.

Sin embargo, el ácido oxálico se oxida con KMnO₄ formando CO₂ solamente a partir del grupo COOH.

f. Estudio de la catálisis

A veces en las reacciones catalíticas se propone la participación directa del catalizador en transferencia de átomos. Por ejemplo, el AlBr₃ provoca un cambio rápido de átomos de bromo entre dos alquiltromuros. Al introducir ⁸⁰Br a un alquil-participante y registrar la actividad de productos durante un tiempo, se puede comprobar la existencia de este cambio:



IV. CONCLUSIONES

En esta revisión se presentan sólo unos ejemplos de las aplicaciones del MRT en varias áreas de química. Adicionalmente, este método se usa mucho en química analítica (titulación radiométrica, análisis de activación, etc.), química física, biosíntesis, medicina y otros campos.

El MRT pertenece a las técnicas más cómodas de investigación, aunque tiene algunos límites relacionados con las precauciones que deben seguirse al trabajar con radiactividad. Es un método que puede ser llamado como "universal" debido a su uso en una gran variedad de campos de investigación.

Referencias

1. Lukianov V.B., Berdonosov S.S et al. *Los Radiotrazadores en la Química*. Vissh.Shkola: Moscú. 203-259 (1985).
2. Berdonosov S.S., Grigoriev A.N., Kharisov B.I. *Determinación de Presión del Vapor del Aducto del Bis(acetilacetionato) de Cobalto(II) con α, α' -dipiridil*. **Vest. Mosk. Univ., Ser.2 (Khimiya)**. **24**(6), 570-571 (1983).
3. Kharisov B.I., Berdonosov S.S., Kozlovskii V.F. *Síntesis y Propiedades de Nuevos Compuestos $FeZrCl_3Br_3$ y $FeHfCl_3Br_3$* . **Vest. Mosk. Univ., Ser.2 (Khimiya)**. **31**(6), 593-597 (1990).
4. Berdonosov S.S., Kharisov B.I., Troyanov S.I., Melikhov I.V. *Síntesis de "Redox" de Nuevos Haluros Bimetálicos de Zirconio (Hafnio) y Hierro y su Diagnóstica Radioquímica*. **Vest. Mosk. Univ., Ser.2 (Khimiya)**. **35**(6), 520-524 (1994).
5. Troyanov S.I., Kharisov B.I., Berdonosov S.S. *La Estructura de $FeZrCl_6$, Nuevo Tipo de Estructura para los Compuestos ABX_6* . **Russ. J. Inorg. Chem.** **37**(11), 1250-1255 (1992).
6. Berdonosov S.S., Kharisov B.I., Nikitin M.I. *Determinación de la Constanta de Equilibrio de la Formación del $FeZrCl_6$ a partir de $FeCl_3$ y $ZrCl_4$* . **Vest. Mosk. Univ., Ser.2 (Khimiya)**. **33**(4), 392-394 (1992).
7. Nesmeyanov An.N. *Radioquímica*. Khimiya: Moscú, 476-495 (1978).