
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

FULVIO CACACE, GIOVANNA CIRANNI, ANGELO GUARINO

**Studio degli effetti chimici del decadimento nucleare.
- I. Meccanismo delle reazioni conseguenti al
decadimento di un atomo di tritio nella molecola di
metano-T₄**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 40 (1966), n.2, p. 264–270.*
Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1966_8_40_2_264_0

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Chimica delle Radiazioni. — *Studio degli effetti chimici del decadimento nucleare.* — I. *Meccanismo delle reazioni conseguenti al decadimento di un atomo di tritio nella molecola di metano-T₄.* Nota di FULVIO CACACE, GIOVANNA CIRANNI e ANGELO GUARINO, presentata (*) dal Corrisp. G. GIACOMELLO.

SUMMARY. — The chemical consequences following the beta decay of a tritium atom contained in an organic molecule have been studied with a tracer technique based on the use of multilabeled molecules, such as methane-T₄. When the CT₄ is allowed to decay in systems at atmospheric pressure the labeled decay fragments react with the surrounding molecules giving tritiated products that have been analyzed by radio gas chromatography.

The results, combined with the available mass spectrometric information on the decay-induced fragmentation of monotritiated methane, have been used to derive a detailed model of the chemical reactions induced by the nuclear event.

The results suggest that the decay of multilabeled molecules can afford a valuable tool to study the reactions of ionic species in systems at high pressure or even in the liquid state.

INTRODUZIONE.

Allorché un atomo radioattivo decade emettendo un elettrone, la sua carica nucleare aumenta di una unità e quindi le sue proprietà chimiche cambiano radicalmente.

Inoltre esso viene ionizzato dalla perdita dell'elettrone e riceve spesso, tramite il rinculo nucleare ed altri meccanismi, una notevole energia cinetica e di eccitazione, sia elettronica che vibrazionale e rotazionale.

Si comprende quindi che se l'atomo radioattivo fa parte di una molecola, quest'ultima sarà profondamente modificata dall'evento nucleare e subirà trasformazioni chimiche caratteristiche. Fino ad ora, nonostante esistano modelli fisici [1-11] che permettono di calcolare l'energia cinetica e di eccitazione comunicata ad un atomo dalla transizione beta, pochissimo è noto sulla chimica del fenomeno.

Per descrivere dettagliatamente il meccanismo delle reazioni cui dà luogo una molecola nella quale un atomo radioattivo decade, occorre infatti conoscere:

- a) le specie chimiche primarie, cioè quelle formate direttamente dall'evento nucleare, ed il loro stato energetico;
- b) le reazioni di questi intermedi nel sistema considerato;
- c) i prodotti finali isolabili, che si formano in seguito al decadimento.

(*) Nella seduta del 12 febbraio 1966.

La mancanza delle informazioni necessarie, specie di quelle relative alle specie primarie, ha fino ad ora praticamente impedito una soddisfacente analisi dei fenomeni chimici legati al decadimento.

Recentemente, tuttavia, sono state effettuate ricerche sulla decomposizione unimolecolare di sostanze marcate con tritio ed altri radioelementi, facendole decadere a pressioni molto basse nello spettrometro di massa [9, 12-20]. In seguito a questi lavori, che forniscono informazioni, sia pure parziali, sugli intermedi che si formano dal decadimento, abbiamo deciso di intraprendere una ricerca sistematica sulla chimica del fenomeno.

Oltre allo scopo di chiarire, almeno per alcuni semplici sistemi, il meccanismo delle reazioni indotte dal decadimento, ci si proponeva di utilizzarlo quale mezzo per produrre specie ioniche di cui fosse possibile seguire le reazioni in sistemi a pressione atmosferica, ed eventualmente allo stato liquido.

La scelta delle molecole da studiare è caduta sui più semplici idrocarburi, come il metano e l'etano, marcati con tritio, in quanto le ricerche di Snell e Pleasonton [13] e di Wexler [15], rispettivamente, forniscono per questi due sistemi un quadro dei processi unimolecolari di frammentazione susseguenti al decadimento dell'atomo di tritio. Inoltre le reazioni delle specie ioniche derivanti dalla frammentazione primaria sono state studiate in diversi idrocarburi nel quadro delle ricerche sulle reazioni ione-molecola. Restavano da determinare i prodotti finali, stabili, che si formano in seguito al decadimento della molecola tritiata nel sistema considerato.

Per risolvere questo problema si è fatto ricorso, superando notevoli difficoltà di sintesi, all'impiego di sostanze contenenti due o più atomi di tritio nella stessa molecola, come il metano- T_4 e l'etano- $1,2-T_2$.

Allorché uno degli atomi di tritio contenuti nella molecola decade, si forma un frammento marcato (in quanto contiene gli altri atomi di tritio) che dà origine a prodotti finali che possono essere identificati e misurati mediante tecniche radio gas cromatografiche.

I metodi di purificazione ed analisi del CT_4 e le tecniche radio gas cromatografiche per l'analisi dei prodotti di decadimento sono stati dettagliatamente descritti in precedenza [21, 22, 23, 24].

RISULTATI E DISCUSSIONE.

Nella Tabella I sono raccolti i dati concernenti la composizione dei sistemi dove il CT_4 è stato fatto decadere, e le rese radiochimiche dei vari prodotti isolati. La resa è stata calcolata dividendo l'attività di ciascun prodotto per l'attività totale contenuta nei frammenti di decadimento formati nel sistema durante l'esperienza.

Le esperienze effettuate conservando campioni di CT_4 per vari periodi di tempo hanno mostrato che la velocità di formazione dei prodotti marcati è rimarchevolmente costante.

TABELLA I.

Rese radiochimiche dei prodotti marcati provenienti dal decadimento del CT₄.

PRODOTTI	RESE RADIOCHIMICHE (a)		
	Sistema (b) CH ₄ +2% O ₂	Sistema CH ₄ +3% C ₃ H ₈ + +2% O ₂	Sistema 84% C ₃ H ₈ +14% CH ₄ + +2% O ₂
CHT ₃ (c)	< 5,00	< 5,00	74,00
Idrogeno (d)	28,70	34,00	16,60
Etilene	10,90	< 0,02	0,20
Etano	1,00	49,00	7,00
Propano	0,80	< 0,02	0,20
Propilene	< 0,02	< 0,02	0,08
n-Butano	0,30	< 0,02	0,06

(a) Rese radiochimiche ottenute dividendo l'attività trovata in ciascun composto per l'attività totale dei frammenti CT₃³He⁺ prodottisi nel sistema durante l'esperimento.

(b) Tutti i campioni sono stati conservati per 30 giorni a pressione atmosferica e a temperatura ambiente.

(c) A causa della incompleta separazione di CHT₃ dal CT₄, le rese di CHT₃ hanno una deviazione standard di circa il 20%.

(d) La deviazione standard delle rese dei prodotti è di circa il 5%.

Per assicurarsi che i prodotti ottenuti lasciando decadere il metano-T₄ in vari sistemi gassosi, provengono realmente dalle reazioni dei frammenti tritati di decadimento e non da fenomeni di autoradiolisi del campione, l'attività specifica è stata mantenuta a valori molto bassi e sono state effettuate prove in bianco con reattivi monotritati.

Frammentazione primaria in seguito al decadimento.

Le ricerche di Snell e Pleasonton [13] sul decadimento di molecole di CH₃T nello spettrometro di massa, hanno consentito di determinare l'abbondanza dei frammenti ionici cui dà origine la transizione beta (Tabella II).

Si osserverà che, in tutti i casi, il legame C-He si spezza e si forma uno ione organico. Circa l'80% di questi ioni (in accordo con le previsioni teoriche sulla migrazione dell'energia di eccitazione nel decadimento) sono nello stato fondamentale e non si dissociano ulteriormente. Il rimanente 20% si forma in uno stato altamente eccitato (sino a 20 eV) e si dissocia dando ioni organici più piccoli.

Poiché i dati di Snell e Pleasonton sono stati ottenuti a 10⁻⁵ ÷ 10⁻⁶ torr sorge il problema se essi possono essere applicati per descrivere la frammentazione primaria indotta dal decadimento in sistemi a 760 torr.

TABELLA II.

Frammentazione del CH₃T indotta dal decadimento.

(sec. Snell e Pleasonton [13]).

FRAMMENTO	Abbondanza relativa (%)
H ⁺	2,4 ± 0,1
C ⁺	4,9 ± 0,1
CH ⁺	4,0 ± 0,1
CH ₂ ⁺	4,9 ± 0,1
CH ₃ ⁺	82,0 ± 1,5

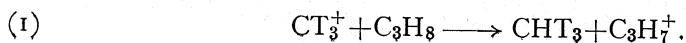
Il problema non riguarda la perdita di ³He, che avviene in ogni caso, a causa della debolezza intrinseca del legame C—He⁹, né la frazione più abbondante degli ioni organici i quali non si frammentano a bassa pressione e pertanto resteranno, a maggior ragione, indissociati a pressione atmosferica. Ci si deve piuttosto chiedere se i processi di disattivazione collisionale, che hanno luogo ad alta pressione, non possono evitare o ridurre la dissociazione di quel circa 20% di ioni organici che si dissociano. Ciò sembra improbabile, data l'alta energia contenuta negli ioni eccitati (16–20 eV) e il limitato numero di gradi di libertà delle specie molecolari in questione. Tuttavia l'utilizzazione dei dati ottenuti a bassa pressione per sistemi a 760 torr deve essere considerata solo come una utile ipotesi di lavoro in attesa di una conferma sperimentale.

Nella discussione che segue, sarà inoltre utilizzata l'ipotesi che la frammentazione conseguente al decadimento di un atomo di tritio nel CT₄ produce una distribuzione di specie ioniche tritiate corrispondente a quella delle specie protonate formate dal decadimento del CH₃T.

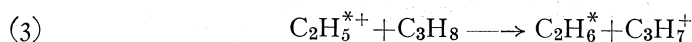
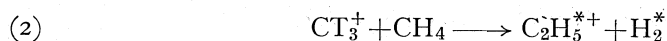
Questa ipotesi — che implica l'assenza di considerevoli effetti isotopici nei processi di frammentazione successivi al decadimento — appare ragionevole, in quanto concerne la dissociazione di reattivi altamente eccitati.

Sistema CH₄ (14%) + C₃H₈ (84%) + O₂ (2%).

In questo sistema, contenente un eccesso di propano, come intercettore degli ioni etile, ed ossigeno come catturatore di radicali, è stato possibile identificare praticamente tutta l'attività contenuta nei frammenti di decadimento. La formazione del principale prodotto, il CHT₃, isolato con resa del 74%, si spiega con la nota reazione [25, 26]:



Dato tuttavia che il sistema contiene il 14% di metano, gli ioni metile marcati reagiscono anche secondo le equazioni:



In queste e nelle successive equazioni l'asterisco indica una specie contenente un numero non specificato di atomi di tritio. Si osserverà che l'etano è effettivamente contenuto tra i prodotti di reazione, con una resa del 7,0%.

La resa di idrogeno proveniente dalla reazione (2) si può calcolare dalla resa di etano, ammettendo una distribuzione statistica del tracciante tra i prodotti della reazione (2). Il valore ottenuto è:

$$7,0 \times 2/5 = 2,8\%.$$

Siamo ora in grado di risalire all'abbondanza degli ioni CT_3^+ prodotti nel decadimento. Infatti essi reagiscono per dare CHT_3 (resa 74%) o etano + idrogeno tritati (resa 9,8%).

Pertanto la percentuale di attività contenuta nei CT_3^+ corrisponde al $74,0 + 7,0 + 2,8 = 83,8\%$, in eccellente accordo con l'abbondanza determinata in sistemi a bassa pressione, il che conferma la validità delle ipotesi fatte nella precedente Sezione.

L'altro prodotto identificato in questo sistema è l'idrogeno. Oltre che dalla reazione (2) esso proviene dalla frammentazione primaria degli ioni CT_3^+ eccitati, come sarà dettagliatamente mostrato in seguito. Se sommiamo il contributo dei processi di frammentazione e della reazione (2) arriviamo ad un valore calcolato di 9,8% in paragone ad una resa sperimentale del 16,6%.

Sistema $\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$ (3%) + O_2 (2%).

A causa della bassa concentrazione di propano, qui la reazione (2) diviene predominante, con formazione di idrogeno e ioni etile. Questi ultimi non reagiscono con il metano [27] e danno invece luogo con il propano, anche se presente a bassa concentrazione, alla reazione (3). Ci si deve aspettare quindi un aumento della resa di etano ed idrogeno tritati.

Queste previsioni sono esattamente verificate dai risultati sperimentali. Gli unici prodotti identificati sono appunto etano ed idrogeno tritati mentre non si forma più CHT_3 . Dall'abbondanza degli ioni CT_3^+ (82%) si calcola una resa di etano tritato pari al 58,6%, in discreto accordo con la resa sperimentale del 49,0%.

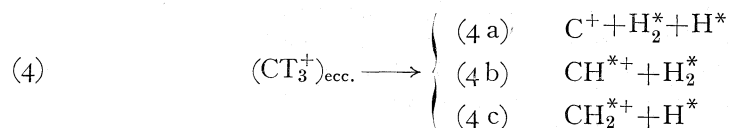
Dalla reazione (2) si forma anche idrogeno tritato, con una resa che, dall'abbondanza degli ioni CT_3^+ e con le ipotesi sopra indicate, si può calcolare intorno al 23,4%. A questo valore deve aggiungersi l'idrogeno proveniente dalla frammentazione primaria degli ioni CT_3^+ eccitati, che, come mostrato nel paragrafo successivo, si può calcolare intorno al 7,0%. La resa totale calcolata dell'idrogeno tritato in questo sistema è perciò $7,0 + 23,4 = 30,4\%$, in buon accordo con il valore sperimentale del 34,0%.

Sistema $\text{CH}_3 + \text{O}_2$ (2%).

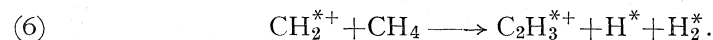
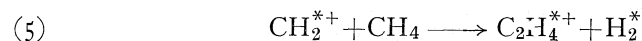
L'assenza di propano produce un drastico cambiamento dei prodotti di reazione, cambiamento peraltro pienamente spiegabile in base alle considerazioni seguenti.

La reazione (2) forma anche in questo caso ioni etile e idrogeno. Però gli ioni etile, che con il metano non reagiscono, non possono più, in assenza del propano, dare luogo alla formazione di etano attraverso la reazione (3).

Pertanto la resa di idrogeno non cambia, rispetto al sistema precedente. All'idrogeno proveniente dal processo (2) si aggiunge, come nei casi precedenti, quello formato dalla frammentazione primaria degli ioni eccitati:



e dalle reazioni [27] di alcuni degli ioni frammento:

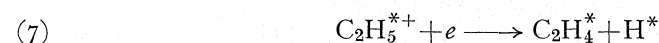


Prendendo dalla Tabella II le abbondanze degli ioni frammento ed assumendo ancora una distribuzione statistica del tritio tra i prodotti delle reazioni (4), (5), (6), si ottiene un limite inferiore per la resa di idrogeno proveniente dalla frammentazione primaria pari al 7,0%.

Si noterà che questi calcoli prendono in considerazione il solo idrogeno « molecolare » mentre l'ossigeno aggiunto al sistema impedisce che gli atomi di idrogeno prodotti nei processi (4a) a (4c) possano, per mezzo di reazioni di ricombinazione ed estrazione, dare luogo alla formazione di molecole di idrogeno marcate.

Se aggiungiamo il contributo dell'idrogeno proveniente dalla reazione (2), arriviamo ad un valore calcolato pari al 30,4%, in accordo con un valore sperimentale del 28,7%.

L'altro prodotto della reazione (2), gli ioni etile non reagiscono con il metano. Essi possono neutralizzarsi sulle pareti o in fase gassosa:



dando etilene. L'idrocarburo insaturo è stato in effetti isolato ma con una resa (10,9%) inferiore a quella calcolabile in base all'abbondanza degli ioni etile. Ciò indica che solo una frazione degli ioni etile arriva a neutralizzarsi, mentre il resto reagisce probabilmente con l'ossigeno aggiunto come catturatore di radicali, in analogia con i risultati di Ausloos [28] e Field [29].

La formazione di specie ossigenate, non rilevabili con le colonne gas cromatografiche adoperate, spiega perché, in questo sistema, sia stato isolato meno del 50% dell'attività presente nei frammenti di decadimento.

Ringraziamenti. – Gli Autori desiderano ringraziare il prof. G. Giacomello per l'incoraggiamento ricevuto nel corso delle presenti ricerche e per utili discussioni sull'argomento.

Roma, Centro di Chimica delle Radiazioni e Radioelementi del C.N.R. Istituto di Chimica Farmaceutica dell'Università.

LETTERATURA.

- [1] A. MIGDAL, « J. Phys. (USSR) », 4, 449 (1941).
- [2] E. L. FEINBERG, « J. Phys. (USSR) », 4, 423 (1941).
- [3] R. SERBER e H. S. SNYDER, « Phys. Rev. », 87, 152 (1952).
- [4] A. WINTHER, « K. Danske Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd. », 27, 2 (1952).
- [5] J. S. LEVINGER, « Phys. Rev. », 90, 11 (1953).
- [6] H. M. SCHWARTZ, « J. Chem. Phys. », 23, 400 (1955).
- [7] M. WOLFSBERG, « J. Chem. Phys. », 24, 24 (1956).
- [8] M. CATWELL, « Phys. Rev. », 101, 1747 (1956).
- [9] S. WEXLER e D. C. HESS, « J. Phys. Chem. », 62, 1382 (1958).
- [10] C. HSIUNG e A. A. GORDUS, « J. Chem. Phys. », 36, 947 (1962).
- [11] C. HSIUNG e A. A. GORDUS, *Chem. Effects of Nuclear Transformations*, « IAEA, Vienna », II, 470 (1965).
- [12] A. H. SNELL, F. PLEASANTON e H. E. LEMING, « J. Inorg. Nucl. Chem. », 5, 112 (1957).
- [13] A. H. SNELL e F. PLEASANTON, « J. Phys. Chem. », 62, 1377 (1958).
- [14] T. A. CARLSON, « J. Chem. Phys. », 32, 1234 (1960).
- [15] S. WEXLER, *Chem. Effects of Nuclear Transformations*, « IAEA, Vienna », I, 115 (1961).
- [16] T. A. CARLSON e al., *Chem. Effects of Nuclear Transformations*, « IAEA, Vienna », I, 155 (1961).
- [17] S. WEXLER, « J. Chem. Phys. », 36, 1992 (1962).
- [18] T. A. CARLSON e R. M. WHITE, « J. Chem. Phys. », 36, 2883 (1962).
- [19] T. A. CARLSON e R. M. WHITE, « J. Chem. Phys. », 38, 2075 (1963).
- [20] T. A. CARLSON e R. M. WHITE, « J. Chem. Phys. », 39, 1748 (1963).
- [21] B. ALIPRANDI, F. CACACE e A. GUARINO, *Symposium on the Preparation of Labeled Molecules*, EURATOM, Venezia, p. 35 (1964).
- [22] G. CIRANNI e A. GUARINO, « J. Labeled Compounds » (in corso di stampa).
- [23] F. CACACE, « Nucleonics », 19 (5), 45 (1961).
- [24] F. BRUNER e G. P. CARTONI, « J. Chromatog. », 18, 390 (1965).
- [25] F. W. LAMPE e F. H. FIELD, « Tetrahedron », 7, 200 (1959).
- [26] G. A. W. DERWISH e al., « J. Chem. Phys. », 41, 2998 (1964).
- [27] F. H. FIELD e M. S. B. MUNSON, « J. Am. Chem. Soc. », 87, 2289 (1965).
- [28] P. J. AUSLOOS, S. G. LIAS e R. GORDEN Jr., « J. Chem. Phys. », 39, 3341 (1963).
- [29] M. S. B. MUNSON e F. H. FIELD, « J. Am. Chem. Soc. », 87, 4244 (1965).