UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

UNICAMP

EFEITOS QUÍMICOS DAS TRANSFORMAÇÕES NUCLEARES EM $K_3[Cr(CNS)_6].4H_2O$

02 1821
TESE-L221E

Tese de Mestrado

FERNANDO MAURO LANCAS

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química
Biblioteca

CAMPINAS

1978

Ao meu pai (em memória),
por despertar-me o interesse
pelo Conhecimento, assim como
por permitir-me existir e
estudar.

À minha mãe,
que não mediu esforços
e sacrifícios para que
esta oportunidade se
concretizasse e persis-
tisse.

À Maria Inês,
pela presença constante,
compreensão e incentivo,
que foram fatores determi-
nantes no desenvolvimento
deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

- À Profa. Dra. CAROL H. COLLINS, meus especiais agradecimentos pela dedicação, eficiência e amizade com que efetivou a tarefa de orientação desta tese.

- Ao Prof. Dr. Kenneth E. Collins pelas inúmeras sugestões e discussões que foram de grande proveito na realização deste trabalho.

- Ao Prof. Dr. Bohdan Matvienko Sikar, do I.F.Q.M. da U.S.P. (São Carlos), meus reconhecimentos sinceros por me haver iniciado no campo da Radioquímica.

- À direção do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas pelas facilidades concedidas à realização deste trabalho.

- A todos os colegas e amigos do Instituto de Química, e em especial aos do meu grupo de Radioquímica, pelo excelente ambiente de trabalho.

- A todo o grupo de pessoas do reator do I.P.R. (Nuclebrás, Belo Horizonte), e em particular ao Fausto, Walter e Virgílio pelo zêlo com que irradiaram nossas amostras.

- À Srta. Cássia Regina Rigoleto, pela curva termogravimétrica da figura 4.

- Ao Sr. Celso Craveiro Gusmão pelas figuras de excelente qualidade técnica.

- Ao Sr. William Kalaf pela presteza e excelente trabalho datilográfico.

- À Srta. Maria Aparecida Padovani pela datilografia das páginas iniciais.

- A todos os funcionários do Instituto de Química pelos serviços prestados nas mais diferentes tarefas (desde os cafezinhos até a encadernação deste).

- À Dra. Wilma, Sr. Waldemar, Rosa e Nilça pelo dia-a-dia.

- À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelas bolsas de estudo concedidas.

- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida no início deste trabalho.

- Ao eterno amigo Govinda (A.O.C.) pela iniciação aos 16 anos, sabendo que não mais nos encontraremos neste plano.

ÍNDICE

RESUMO

ABSTRACT

CAPÍTULO 1 : OS EFEITOS QUÍMICOS DAS TRANSFORMAÇÕES NUCLEARES - REVISÃO DA LITERATURA 1

I. A "QUÍMICA DOS ÁTOMOS QUENTES" 2

II. O RECUO NUCLEAR E A RUPTURA DAS LIGAÇÕES QUÍMICAS 5

A. EMISSÃO DE PARTÍCULAS PESADAS 5

B. CAPTURA RADIOATIVA DE NEUTRONS TÉRMICOS 6

C. CONVERSÃO INTERNA 10

D. CONCLUSÃO 11

III. A REFORMAÇÃO DE LIGAÇÕES QUÍMICAS 12

A. REFORMAÇÃO DAS LIGAÇÕES IMEDIATAMENTE APÓS A CAPTURA 12

1. Modêlo das Colisões Elásticas e Inelásticas 12

2. Modêlo da Fragmentação Caótica 14

3. Modêlo da Perda de Ligantes 16

4. Modêlo da Zona Quente 17

5. Modêlo da Desordem 22

B. O "ANNEALING" 23

1. "Annealing" por Radiação 24

2. "Annealing" Térmico 25

a. Modêlo de Maddock 25

b. Influência de Defeitos 27

c. Modêlo de Nath 30

d. Mecanismo em Várias Etapas 31

3. "Annealing" por Transferência 32

IV. MÉTODOS FÍSICOS EM "QUÍMICA DOS ÁTOMOS QUENTES" 34

A. INTRODUÇÃO 34

B. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER 35

C. CORRELAÇÃO ANGULAR γ - γ PERTURBADA (C.A.P.) 36

D. OUTROS MÉTODOS FÍSICOS 37

CAPÍTULO 2 : O SISTEMA $\{Cr(CNS)_n (H_2O)\}^{3-n}_{6-n}$ 39

I. REVISÃO DA LITERATURA: $\{Cr(CNS)_n(H_2O)\}^{3-n}_{6-n}$ 40

II. REVISÃO DA LITERATURA - TÉCNICAS ANALÍTICAS 42

CAPÍTULO 3 : OBJETIVOS DO TRABALHO 46

I. A ESCOLHA DO COMPOSTO 47
II. OBJETIVOS 48

CAPÍTULO 4 : EXPERIMENTAL: GENERALIDADES 49

I. REAGENTES 50
II. COMPOSTOS MARCADOS COM Cr-51 52
III. MEDIDAS DE RADIOATIVIDADE 53
IV. TRATAMENTO TÉRMICO 56
V. TERMOGRAVIMETRIA 56

CAPÍTULO 5 : DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO DE ANÁLISE 61

I. COLUNA 62
II. RESINA 63
III. ELUENTES 66
IV. VOLUME IDEAL DOS ELUENTES 67
V. SEQUÊNCIA DA ELUIÇÃO 68
VI. REPRODUTIBILIDADE DO MÉTODO ANALÍTICO 72
VII. CONCLUSÕES 73

CAPÍTULO 6 : EFEITOS QUÍMICOS DAS TRANSFORMAÇÕES NUCLEARES EM $K_3\{Cr(CNS)_6\}.4H_2O$ 79

I. INFLUÊNCIA DA DOSE DE IRRADIAÇÃO 80
II. DISTRIBUIÇÃO DAS ESPÉCIES FORMADAS 85
III. "ANNEALING" ISOTÉRMICO 89
IV. "ANNEALING" ISÓCRONO 89
V. DISCUSSÕES 98
VI. MECANISMO SUGERIDO 103

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 105

TABELAS

TABELA I. Eluição em coluna catiônica 43

TABELA II. Eluição em coluna catiônica 43

TABELA III. Eluição em coluna de alumína 44

TABELA IV. Eluição em coluna DEAE Selectacel 44

TABELA V. Preparação das misturas $\{Cr(CNS)_n(H_2O)\}_{6-n}^{3-n}$ 51

TABELA VI. Desvios 74

TABELA VII. Eluição em coluna catiônica 75

TABELA VIII. Eluição em coluna aniônica 76

TABELA IX. Distribuição relativa das espécies em função da dose de irradiação 83

TABELA X. Distribuição relativa das espécies formadas por irradiação do $K_3Cr(CNS)_6 . 4H_2O$ sólido 88

TABELA XI. "Annealing" isotérmico (100°C) do $K_3Cr(CNS)_6 . 4H_2O$ irradiado.. 90

TABELA VII. "Annealing" isócrono (1 hr) do $K_3\{Cr(CNS)_6\} . 4H_2O$ irradiado.. 94

FIGURAS

FIGURA 1. Esquema de decaimento do ^{51}Cr para ^{51}V por captura eletrônica .. 55

FIGURA 2. Espectro gama do ^{51}Cr obtido de um espectrômetro modular 57

FIGURA 3. Espectro gama do ^{51}Cr obtido de um espectrômetro automático ... 58

FIGURA 4. Termograma do $K_3\{Cr(CNS)\}_6 \cdot 4H_2O$ 60

FIGURA 5. Radiocromatograma das espécies $\{^{51}Cr(CNS)_n(H_2O)\}^{3-n}_{6-n}$ em coluna catiônica 69

FIGURA 6. Radiocromatograma das espécies $\{^{51}Cr(CNS)_n(H_2O)\}^{3-n}_{6-n}$ em coluna aniônica..... 70

FIGURA 7. Sequência da eluição: opções 71

FIGURA 8. Espectro eletrônico da espécie eluida da coluna catiônica com 0,2 M $HClO_4$ 77

FIGURA 9. Espectro eletrônico da espécie eluida da coluna catiônica com 4M $HClO_4$ 78

FIGURA 10. Influência da dose de Irradiação na distribuição das espécies aniônicas 84

FIGURA 11. "Annealing" isotérmico (100°C) do $K_3Cr\{(CNS)_6\} \cdot 4H_2O$: distribuição relativa das espécies catiônicas 91

FIGURA 12. "Annealing" isotérmico (100°C) do $K_3Cr\{(CNS)_6\} \cdot 4H_2O$: distribuição relativa das espécies aniônicas 92

FIGURA 13. "Annealing" isócrono (1 hr) do $K_3Cr\{(CNS)_6\} \cdot 4H_2O$: distribuição relativa das espécies catiônicas 95

FIGURA 14. "Annealing" isócrono (1 hr) do $K_3Cr\{(CNS)_6\} \cdot 4H_2O$: distribuição relativa da espécie $\{Cr(CNS)_5(H_2O)\}^{2-}$ 96

FIGURA 15. "Annealing" isócrono (1 hr) do $K_3Cr\{(CNS)_6\} \cdot 4H_2O$: distribuição relativa das demais espécies 97

RESUMO

Este trabalho descreve um estudo dos efeitos químicos das transformações nucleares em hexatiocianocromato (III) de potássio tetraidratado, $K_3\{Cr(CNS)_6\}.4H_2O$.

É apresentado o desenvolvimento de um método analítico usando cromatografia de troca iônica para a separação de todas as sete espécies de fórmula geral $\{Cr(CNS)_n(H_2O)\}^{3-n}_{6-n}$ produzidas quando $K_3\{Cr(CNS)_6\}.4H_2O$ sólido, é irradiado com neutrons térmicos em um reator.

Usando este método, nós investigamos o comportamento do ^{51}Cr de recuo neste composto, como uma função do tempo de irradiação e de tratamentos térmicos após a irradiação.

De uma análise dos dados acumulados nestes estudos, nós concluimos que o "annealing" térmico das espécies de recuo em $K_3\{Cr(CNS)_6\}.4H_2O$ irradiado, ocorre em várias etapas.

ABSTRACT

This work describes a study of the chemical effects of nuclear transformations in potassium hexathiocyanatochromium (III) tetrahydrate, $K_3\{Cr(CNS)\}.\ 4H_2O$.

We have developed an analytical method using ion--exchange chromatography for the separation of all seven stable species of the general formula $\{Cr(CNS)_nH_2O)\}^{3-n}_{6-n}$ produced when solid $K_3\ \{Cr(CNS)_6\}.\ 4H_2O$ is activated with thermal neutrons in a reactor.

Using this method, we have investigated the behavior of the recoil ^{51}Cr in this compound as a function of irradiation time and of pos-irradiation thermal treatments.

From the data accumulated in these studies, we have concluded that thermal annealing of recoil ^{51}Cr in $K_3\{Cr(CNS)_6\}.\ 4H_2O$ occurs in a stepwise manner.

CAPÍTULO I

OS EFEITOS QUÍMICOS DAS TRANSFORMAÇÕES NUCLEARES

REVISÃO DA LITERATURA

I. A "QUÍMICA DOS ÁTOMOS QUENTES"

As propriedades físico-químicas de átomos que tenham sofrido transformações nucleares têm sido investigadas desde 1934 , quando Szilard e Chalmers (1) observaram que quantidades apreciáveis de iôdo-128, sob a forma inorgânica, poderiam ser separadas de iodeto de etila, após irradiação desta substância com neutrons térmicos, recém descobertos pelo grupo de Fermi.

A descoberta do fenômeno da emissão de raios gama por núcleos que capturavam neutrons térmicos (3) veio explicar a separação do iôdo, observada por Szilard e Chalmers: ao capturar um nêutron, o núcleo do átomo de iôdo emitia também raios gama (ou apenas um raio gama, como então se acreditava), de energia suficiente para provocar, por conservação da quantidade de movimento, um retrocesso (recuo) do átomo de iôdo, com uma energia muito superior àquela necessária para romper a ligação iôdo-carbono.

Faltava, porém, uma explicação para a origem da radioatividade associada à molécula de iodeto de etila: aparentemente a energia de recuo não se revelava suficiente para romper uma percentagem apreciável das ligações carbono-iôdo, apesar do caráter extremamente exotérmico da reação nuclear em causa. Como logo foi mostrado (2), as energias de recuo, associadas à captura neutrônica por vários elementos, poderiam atingir (supondo a emissão de apenas um fóton) dezenas ou centenas de elétron-volts, muito maiores, portanto, que as energias das ligações químicas que não passam de uns poucos elétron-volts.

Pode-se dizer, que desde então, o problema central da química nuclear e da físico-química dos átomos de recuo, ou Química

dos "Átomos Quentes"*, tem sido o da explicação do fenômeno da "Retenção", isto é, do fenômeno pelo qual parte apreciável da radioatividade, induzida pela captura radioativa de neutrons térmicos, apresenta-se sob a mesma forma química da molécula alvo.

Em outras palavras, o problema é explicar porque tudo se passa como se uma fração apreciável de moléculas, contendo em sua estrutura átomos que sofrem uma transformação nuclear violenta, fica imune a tal transformação, violando assim, pelo menos em aparência, o princípio da conservação da energia.

Muitos estudos têm sido feitos sobre este problema, tanto de índole prática - com o intuito de descobrir sistemas apropriados à produção de radioisótopos de alta atividade específica, ou à preparação de compostos especiais marcados, como também, de caráter puramente acadêmico.

Todos eles levam a um mesmo resultado: a retenção de algumas centenas de substâncias investigadas é sempre diferente de zero.

As pesquisas realizadas permitiram, porém, identificar várias causas responsáveis pela reforma das moléculas rompidas pelas transformações nucleares, bem como levaram a um conhecimento bastante pormenorizado da origem das alterações profundas no valor da retenção de vários compostos.

Em primeiro lugar, o estado físico da substância irradiada tem grande influência na retenção: uma mesma substância no estado gasoso, líquido ou sólido, apresenta retenções crescentes, nesta

* Vários têrmos e nomes têm sido utilizados como sinônimos, para descrever o comportamento do átomo de recuo. Alguns dêles são: Química de Recuo, Química dos Átomos Quentes, Efeito Szilard-Chalmers, Efeitos Químicos (ou Físico-Químicos) das Transformações Nucleares. Neste trabalho, preferimos utilizar "QUÍMICA DOS ÁTOMOS QUENTES" ou "EFEITOS QUÍMICOS DAS TRANSFORMAÇÕES NUCLEARES".

ordem (4).

Para substâncias de estruturas muito próximas como os bromatos (5), cromatos (6), clororenatos (7), etc..., as retenções, expressas em percentagem de átomos radioativos que se apresentam sob a mesma forma química dos compostos-alvo, tem valôres diferentes, que não seguem qualquer correlação com propriedades físicas óbvias, como a densidade, etc.

Estes resultados não são de molde a surpreender o investigador quando se verifica que reações entre os fragmentos de recuo, ou entre os fragmentos de recuo e moléculas vizinhas, são possíveis durante e depois da irradiação. Assim, ficou demonstrado por Green e Maddock (8), que uma recombinação completa dos fragmentos se processava por aquecimento do cromato de potássio irradiado ("Annealing" térmico).

Da mesma maneira, Williams (9) verificou que também a radiação ionizante poderia induzir, em muitos sistemas, uma reação de recombinação dos fragmentos de recuo nuclear ("Annealing" por radiação).

Este interessante fenômeno, mostra que a radiação, ao produzir dano molecular profundo, é também capaz de "curar" os cristais irradiados.

Além desses fatôres, também exercem enorme influência na retenção dos sólidos outros defeitos puntuais e impurezas introduzidas antes, durante e depois da irradiação neutrônica (10-12) (como será discutido em III.B.2.b.).

Finalmente, como a determinação da retenção envolve uma análise química ou física das várias frações, às quais fica associada a radioatividade induzida pelos neutrons, não se pode excluir uma alteração química rápida dos fragmentos de recuo, por

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química
Biblioteca

interações com solventes, etc. durante a operação analítica.

O assunto tem sido objeto de extensa revisão crítica por Stöcklin (13), Maddock (14), Nath (15), Newton (16), Kavathekar e colaboradores (17) e outros.

II. O RECUO NUCLEAR E A RUPTURA DE LIGAÇÕES QUÍMICAS

II.A. EMISSÃO DE PARTÍCULAS PESADAS

É útil comparar as energias postas em jôgo nas transformações nucleares que envolvem emissão de partículas, como nas reações (γ,n), $(n,2n)$ ... com a energia associada à captura radioativa de neutrons térmicos, ou seja, reação (n,γ), embora para os fins deste trabalho sòmente o último processo interesse. No caso de emissão de partículas, a energia média de recuo $\bar{E}_r$, é segundo Libby (18)

$$\bar{E}_r = \left| \frac{(M_a \cdot m_1)}{(M_a \cdot m_2)^2} + m_2 \frac{(m_2+M_a-m_1)}{(M_a+m_2)^2} \quad 1 + \frac{Q}{E_c} \frac{(M_a+m_2)}{(m_2+M_m-m_1)} \right|$$

onde:

E_c = energia cinética da partícula incidente

m_1 = massa da partícula incidente

m_2 = massa da partícula emitida

M_m = massa molecular

M_a = massa atômica do alvo

Q = energia interna desprendida na reação nuclear.

As energias de recuo típicas neste caso são da ordem de dezenas a centenas de K ev, provocando pois, invariavelmente, a ruptura das ligações químicas. As reações (γ,n) e $(n,2n)$, que levam à formação de espécies isotòpicamente semelhantes às do alvo, são

especialmente interessantes, porque a menos de suas energias que são notàvelmente superiores às das reações de captura radioativa de neutrons (n,γ) elas são idênticas a este último processo.

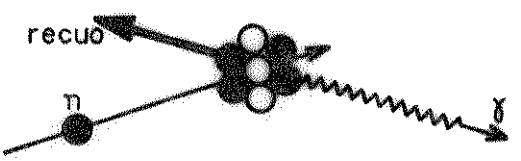
II.B. CAPTURA RADIOATIVA DE NEUTRONS TÉRMICOS

Podemos representar a captura radioativa de um neutron pela equação

$$ {}^{A}_{Z}X + n \rightarrow {}^{A+1}_{Z}X^{*} \rightarrow {}^{A+1}_{Z}X + \gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3 \cdots $$

O núcleo composto ${}^{A+1}_{Z}X^{*}$, que conserva o número atômico Z, permanece no estado excitado por um intervalo de tempo que dura (19) cêrca de 10^{-22} segundos.

A de-excitação pode ocorrer pela emissão de partículas, quando este processo é energêticamente possível, havendo neste caso uma competição entre os dois processos. Em geral, o que ocorre é a emissão de um ou mais fótons gama, sendo que os tempos de vida dos níveis excitados é inferior a 10^{-13} segundos.



A energia total E_T liberada no processo é igual à energia de ligação do neutron suplementar ao núcleo formado pela captura desta partícula. Ela pode ser calculada pela fórmula:

$$ E_T = (M_a + M_n + M_a') \times 931{,}16 \text{ MeV} $$

onde:

M_a = massa do átomo alvo

M_n = massa do neutron

M_a' = massa do nuclidio radioativo formado

931,16 = equivalente energético de uma unidade de massa atômica.

Associada a uma radiação de energia $E\gamma$ está uma quantidade de movimento:

$$P = \frac{E\gamma}{c}$$

onde:

c = velocidade da luz

P = quantidade de movimento

$E\gamma$ = energia do fóton emitido.

Portanto, no caso mais simples onde a de-excitação se faz pela emissão de um só fóton gama, a conservação da quantidade de movimento implica o recuo do átomo emissor com uma energia

$$E_r = \frac{M_a v^2}{2} = \frac{P^2}{2M_a} = \frac{E^2\gamma}{2M_a c^2} .$$

Convertendo as unidades de modo a exprimir $E\gamma$ em MeV, M_a em u.m.a. e E_r em eV, a energia de recuo será dada pela expressão:

$$E_r = \frac{537\ E\gamma^2}{M_a} .$$

A energia disponível para a ruptura das ligações químicas em diversos tipos de excitação nuclear, foi discutida extensamente por vários autores como por exemplo, Schweinler (20).

No caso da emissão de um fóton de 7 MeV e uma massa de 50 u.m.a. (átomo de cromo), a energia de recuo E_r será de 500 eV (~ 11500 k cal/mol). Devemos esperar, portanto, efeitos químicos im

portantes para cada captura pois a energia de uma ligação covalente é ao redor de 3 ev.

Suess (21,22) chamou a atenção para os casos em que a ruptura dessas ligações poderia ser evitada, por transferência da energia de recuo para os diversos graus de liberdade da molécula (translação, rotação e vibração). De fato, sendo E_a a energia de excitação (soma dos componentes rotacionais e vibracionais) e E_t a energia de translação líquida que sobra à molécula depois do recuo, tem-se:

$$E_r = E_a + E_t \ .$$

Como

$$E_t = \frac{E\gamma^2}{2M_m}$$

onde M_m é a massa da molécula,

$$E_a = E_r - E_t = \frac{E\gamma^2}{2M_a c^2} - \frac{E\gamma^2}{2M_m c^2} = \frac{E_r\ (M_m - M_a)}{M_a}$$

para uma molécula diatômica. Esta fórmula mostra que a energia de excitação é pequena e a ausência de ruptura sòmente seria observável para moléculas como HI, que recuaria então, como uma entidade única (22).

O tratamento teórico de moléculas mais complexas seria extremamente difícil e destituido de sentido, uma vez que a situação ideal da emissão de um único fóton, durante a captura neutrônica, não ocorre na prática. De fato, com o advento dos reatores nucleares, o estudo dos raios gama associados à captura neutrônicam tem mostrado que a de-excitação nuclear fotônica se processa geralmente por emissão em cascata de vários fótons.

Neste caso, teremos duas possibilidades:

1. Quando o intervalo de tempo entre duas emissões sucessivas é superior ao tempo de relaxação da molécula ($\sigma \sim 10^{-13}$s.) (19). Neste caso, se o fóton emitido é muito fraco para provocar a ruptura, a molécula terá tempo suficiente para dissipar sua energia de recuo. A ruptura ocorrerá quando um fóton suficientemente energético for emitido.

2. Quando o intervalo de tempo entre duas emissões sucessivas é inferior a σ; nós podemos considerá-las simultâneas. Neste caso, para dois fótons de energias $E\gamma_1$ e $E\gamma_2$, emitidos em quaisquer direções, a quantidade de movimento P resultante para o átomo de recuo é dado por:

$$P^2 = \frac{E\gamma_1^2}{c^2} + \frac{E\gamma_2^2}{c^2} + \frac{2\, E\gamma_1 E\gamma_2}{c^2} \cos\theta$$

onde θ é o ângulo formado pelas direções dos dois fótons, então P diminui muito quando θ se avizinha de 180°.

Quando o número de fótons emitidos for maior que dois, a probabilidade de cancelamento do momento cresce, podendo mesmo levar à sobrevivência da ligação química do átomo que capturou o nêutron. Este fenômeno foi discutido por vários autores, dentre eles Schwendler (20) e outros (23-26), a partir de um método estocástico desenvolvido por Chandrasekhar (27). Todas essas previsões, levaram a uma pequena contribuição para a retenção (~ 1%) mesmo em fase gasosa como foi determinado experimentalmente por Gordus e Hsiung (28).

A energia de recuo, resultante da emissão sucessiva de uma cascata de fótons, não pode ser calculada, mesmo em casos mais triviais, com precisão suficiente para garantir uma contribuição puramente nuclear à retenção. Tal cálculo exigirá um conhecimento detalhado do número, da energia e da correlação angular dos fó

tons emitidos. O efeito das emissões sucessivas pode, contudo, ser apreendido simplesmente pelo fato de que a energia de recuo depende do quadrado da energia dos fótons. Este fato leva à notável diminuição da energia de recuo, no caso de a energia de ligação do nêutron ser compartilhada igualmente por n fótons. Assim, para n fótons,

$$E_r = \left(\frac{E\gamma^2}{n}\right)/2\ M_a c^2$$

onde Eγ é a energia de ligação do nêutron no isótopo considerado.

Esta hipótese, se bem que atraente, não é satisfatória, pois atualmente está bem evidenciada a ocorrência de muitos fótons de baixa energia, além de 3 ou 4 raios gama responsáveis por grande parcela da energia de de-excitação nuclear (20). A ocorrência de fótons de baixa energia durante a captura neutrônica, leva por outro lado à consideração de mais um fenômeno eficiente na ruptura molecular: a conversão interna.

II.C. CONVERSÃO INTERNA

A de-excitação de núcleos compostos, formados por captura neutrônica, sempre se processa em competição com o fenômeno da conversão interna, pelo qual o núcleo excitado, ao invés de emitir fótons, transfere diretamente a energia de um de seus níveis a um ou mais elétrons das camadas K, L, etc.. Estes elétrons são então expulsos do átomo, com uma energia cinética igual à energia do nível de excitação nuclear, diminuida da energia de ligação dos níveis K, L, etc. correspondentes. A lacuna eletrônica criada por esta conversão tende então a ser preenchida pelos elétrons de órbitas atômicas superiores não afetados. A continuação deste processo produz ionização interna no átomo (cascata Auger), ficam

do o mesmo fortemente eletrizado com carga positiva (29).

Como se sabe, quanto maior fôr o número de massa e o "spin" do núcleo excitado, e quanto menor fôr a energia do nível energético nuclear considerado, tanto mais eficiente será a de-excitação nuclear por conversão interna. Embora a evidência experimental para a ocorrência deste fenômeno, durante a captura radioativa de nêutrons térmicos seja muito limitada, devido à enorme dificuldade de observá-lo, não há dúvida de que ele deve ocorrer facilmente com muitos elementos.

Do ponto de vista químico, a conversão interna envolveria sempre a ruptura de ligações e a oxidação do átomo de recuo. Infelizmente não existe até hoje qualquer experiência que demonstre claramente a existência desses efeitos em cristais inorgânicos. Por outro lado, a separação química dos isômeros nucleares (30) e a observação física direta da grande ionização que ocorre no decaimento do isômero do ^{131}Xe, não deixam dúvidas sobre a eficiência das cascatas tipo Auger, e logo do fenômeno da conversão interna, na produção de ruptura de ligações moleculares (31).

II.D. CONCLUSÃO

Dessa discussão sumária do mecanismo de ruptura das ligações químicas resulta que a contribuição puramente nuclear à retenção é pràticamente nula: todos os estudos teóricos e os conhecimentos dos fenômenos nucleares mostram que as ligações químicas devem necessàriamente ser rompidas. Donde se conclui que a retenção molecular da radioatividade deve ser buscada nas reações que os átomos de recuo realizam em sua trajetória, logo após a transformação nuclear, ou posteriormente, sob a influência de agentes variados, entre os quais especial menção deve ser feita às técni-

cas analíticas empregadas.

Na tentativa de explicar o processo responsável pelo aparecimento das retenções* vários modelos foram propostos e serão sumarizados no próximo ítem.

III. A REFORMAÇÃO DE LIGAÇÕES QUÍMICAS

As reações de reformação da molécula podem ser classificadas em duas categorias distintas. A primeira concerne às reações que se passam durante a termalização do átomo de recuo e que são resultantes dos choques elásticos e inelásticos com os átomos e moléculas da vizinhança. Na segunda categoria nos referiremos às reações ditas de "Annealing", que se passam após a termalização.

À seguir, faremos uma revisão dos principais modelos apresentados até agora para explicar as reações em questão.

III.A. REFORMAÇÃO DAS LIGAÇÕES "IMEDIATAMENTE" APÓS A CAPTURA

III.A.1. Modêlo das Colisões Elásticas e Inelásticas

Historicamente, as principais substâncias consideradas para tratamento teórico dos efeitos do recuo nuclear foram os haletos de alquila, particularmente os brometos e iodetos, no estado líquido.

Libby e colaboradores (34-38) e Dodson e colaboradores (39, 40) apresentaram modelos teóricos baseados no fenômeno da terma-

* Às vêzes muito elevadas, como 90% para o dicromato de potássio irradiado em temperatura ambiente (32) ou mesmo em baixas temperaturas onde chega a ser 74.8% (33).

lização neutrônica para explicar a retenção nos compostos mencionados.

De acôrdo com essas teorias, o átomo de recuo perderia a sua energia por efeito de choques elásticos e inelásticos com o meio.

Inicialmente, quando a energia do átomo de recuo é muito grande, este sofre colisões elásticas com outros átomos, transferindo então parte de sua energia. A energia transferida é:

$$E^* = E_i \cos^2 \theta \left| 4\, M_a M_a' / (M_a + M_a')^2 \right|$$

onde:

M_a e M_a' = massas dos átomos envolvidos na colisão

θ = ângulo formado pelas direções de movimento dos átomos, depois da colisão.

E^* = energia transferida

E_i = energia inicial.

A transferência de energia será máxima quando a colisão for frontal e quando $M_a = M_a'$, ou seja, quando o átomo de recuo desloca um átomo semelhante numa molécula inativa tomando seu lugar. Reações deste tipo contribuem para a retenção inicial.

Numa segunda etapa, quando a energia do átomo de recuo for da ordem da energia de ligação, este passará a colidir com moléculas como um todo, provocando a sua fragmentação.

Após perder parte de sua energia, o átomo de recuo poderá reagir com um radical formado, reformando a molécula original, desde que sua energia seja tal que ele não consiga escapar da barreira formada pelas moléculas vizinhas.

Como a energia da barreira ("gaiola" de Frank e Rabinovitch) é maior nos sólidos do que nos líquidos ou gases, este modelo es-

tã em bom acôrdo com muitas observações experimentais que mostram que a retenção de uma substância cresce no sentido gás, líquido, sólido (41).

Fìsicamente, o recuo provocaria a fusão de uma região muito pequena, da ordem de alguns angstrons, de tal forma que os fragmentos e o átomo de recuo permaneceriam "congelados" após os resfriamentos. Reações "quentes" se processariam no início da trajetória, enquanto que as reações "epitérmicas" se dariam no final da trajetória.

Este modêlo não explica uma série de resultados experimentais, como por exemplo a igualdade da retenção do $CHBr_3$ e do C_6H_5Br (40). De acôrdo com este modêlo, a retenção deveria ser menor no segundo caso devido à menor concentração de átomos de bromo. Foi observado também que a adição de pequenas quantidades de outras substâncias provoca grandes alterações no valor da retenção (42). Quanto à questão da influência da energia de recuo na retenção, Capron e colaboradores (43,44) e Schuler e colaboradores (45,46) apresentaram argumentos teóricos e observações experimentais que estão formalmente em contradição com a teoria de Libby.

Estes aspectos insatisfatórios foram revistos por Willard (47), o que o levou à proposição de um nôvo modêlo (48,49).

III.A.2. Modêlo da Fragmentação Caótica

Segundo Willard, o átomo de recuo perderia sua energia através de colisões inelásticas com as moléculas vizinhas provocando a fragmentação das mesmas. Estas colisões provocariam a formação de um denso volume de radicais ao longo da trajetória do átomo.

As reações "quentes" sòmente poderão ocorrer depois que o

átomo de recuo perder um pouco de sua energia, antes de difundir-se térmicamente no meio.

Após a termalização do átomo de recuo, este poderá então reagir com o grande número de radicais formados ao longo de sua trajetória, num processo térmico.

Com este modêlo, Willard conseguiu explicar o efeito da diminuição da retenção causada pela adição de pequenas quantidades de Br_2 aos haletos de alquila. Segundo ele, a função do Br_2 seria entrar em competição com o átomo de recuo nas reações térmicas.

Por outro lado, de acôrdo com este modêlo, não se pode fazer qualquer previsão quanto à natureza das diferentes espécies formadas.

Para evitar as dificuldades analíticas inerentes à natureza complexa dos compostos orgânicos, a maioria dos investigadores voltou sua atenção nos últimos anos para os compostos inorgânicos, mais resistentes ao calor e à radiação. Além disso, para os compostos inorgânicos, os métodos analíticos de aplicação possível são mais variados e melhores conhecidos do que os empregados para os compostos orgânicos.

Investigações pioneiras realizadas pela "Escola de Roma" (FERMI) já haviam mostrado, na década de 30, resultados interessantes sobre os efeitos de recuo nos oxi-ânions de cloro, bromo, iôdo e manganês (50).

O assunto foi mais tarde retomado por Libby (51) que descobriu que a retenção do permanganato de potássio dependia do método analítico empregado, mais precisamente do pH da solução do sal irradiado*.

* Apers e colaboradores (52-54) tem demonstrado recentemente que este efeito não existe, ou seja, a retenção nos permanganatos é independente do pH da dissolução.

Essas observações levaram Libby a propor um novo modêlo para oxi-ânions.

III.A.3. Modêlo da Perda de Ligantes

Libby (51), baseando-se nos resultados da reação (n,γ) em oxi-ânions de cloro, bromo e iôdo (50) propôs que durante o recuo pode ocorrer a fragmentação das espécies por perda de ligantes. Esta perda de ligantes, dependeria da diferença de eletronegatividade entre o átomo central e o oxigênio. Ocorreria perda de oxigênio atômico se o átomo central fôsse ametal e de íons oxigênio caso o átomo central fôsse metal. Por exemplo, a fragmentação do permanganato de potássio durante o recuo do Mn seria de acôrdo com o seguinte mecanismo:

$$MnO_4^- \xrightarrow{-O^{-2}} MnO_3^+ \xrightarrow{-O^{-2}} MnO_2^{+3} \xrightarrow{-O^{-2}} MnO^{+5} \xrightarrow{-O^{-2}} Mn^{+7}$$

Em solução aquosa, os fragmentos poderão sofrer redução ou serem hidratados, dependendo do pH da solução.

a) pH baixo: $4MnO_3^+ + 2H_2O \rightarrow 4MnO_2 + 3O_2 + 4H^+$

b) pH alcalino: $MnO_3^+ + H_2O \rightarrow MnO_4^- + 2H^+$

Estas reações explicam bem a observação feita por Libby de que a retenção é mais elevada quando o pH da solução é alcalino.

Este modêlo não explica a ausência do efeito de pH sobre a retenção dos cromatos (55) e outros sais (56,57,44), apesar que mesmo assim ele tem sido utilizado para explicar algumas observações.

Segundo Maddock e colaboradores (58,59), o efeito do pH não é importante no caso dos cromatos, se bem que admitem a possibili-

dade de sê-lo para outros compostos.

Este modêlo foi aplicado por Maddock e de Maine (59) para explicar os fragmentos formados na irradiação do cromato de potássio com nêutrons têrmicos. De acôrdo com os autores, os cromatos irradiados darão CrO_3, CrO_2^{+2}, CrO^{+4} e possìvelmente Cr^{+6}. Quando os cristais de cromato são dissolvidos em água antes da análise, estes fragmentos reagem com a água para dar cromato radioativo e Cr(III).

De acôrdo com Libby, no caso de sais de ametais (por exemplo bromato)

$$BrO_3^- \xrightarrow{-O} BrO_2^- \xrightarrow{-O} BrO^- \xrightarrow{-O} Br^-$$

ocorreria a redução do átomo de recuo.

É importante salientarmos que tanto o brometo como as demais espêcies foram observados experimentalmente (60), o que vem reforçar a hipótese de Libby.

Trabalhos realizados com permanganato por Cogneau (53) mostraram que todo manganês de recuo não recombinado está sob a forma de Mn^{+2}. Neste trabalho é proposto um nôvo modêlo supondo perdas de átomos de oxigênio ou íons O^-.

O modêlo da perda de ligantes de Libby, modificado, foi também usado por Harbottle (61) para explicar a reformação da molécula alvo por adição gradual de ligantes ao átomo ou fragmento de recuo.

III.A.4. Modêlo da Zona Quente

Em contraste com os modelos puramente químicos expostos até aqui, Harbottle e Sutin (62) tentaram explicar os fenômenos da química dos "átomos quentes" a partir do modêlo de Seitz e Koehler

(63) para elucidar as interações das radiações com sólidos (dano por radiação).

Em linhas gerais, este modêlo propõe que o átomo de recuo dissipa sua energia pelo deslocamento de átomos de uma região do cristal e por vibrações do retículo cristalino. A energia necessária para deslocar um átomo de um sólido é da ordem de 25 eV (62, 63). A energia de uma colisão pode variar entre zero, para uma colisão tangencial, e um valor máximo T_m, para uma colisão frontal.

T_m é dado por:

$$T_m = \frac{4\, M_a M_a'}{(M_a + M_a')^2} \cdot E_r.$$

Segundo Harbottle, o átomo de recuo se de-excita através de colisões elásticas com o meio. Estas colisões poderão ser do tipo "espalhamento de Rutherford" ou colisões do tipo "esfera dura", dependendo do grau de blindagem entre os dois átomos envolvidos na colisão.

O potencial entre dois átomos idênticos de número atômico Z, situados a uma distância $\underline{r}$, é dado por

$$V = (Z^2 q^2 / r)(e)^{\frac{-r}{a}}$$

onde:

q = carga do elétron

a = parâmetro de blindagem = $(\lambda a_h)/Z^{1/3}$

λ = parâmetro que pode ser tomado como $\simeq 1$

a_h = raio de Bohr do átomo de hidrogênio.

Considerando a distância de maior aproximação $\underline{b}$ entre os dois núcleos na colisão, a razão b/a definirá o tipo de colisão:

1) Se b/a < 1, a interpenetração das nuvens eletrônicas dos

dois átomos será grande e a blindagem se fará sentir, provocando o "espalhamento Rutherford".

2) Se b/a > 1, a colisão será do tipo "esfera dura".

Harbottle concluiu que o átomo de recuo sofrerá colisões tipo "esfera dura", pois sua energia não é suficientemente grande para que ocorra o espalhamento Rutherford.

O efeito deste tipo de colisão em sólidos dependerá da relação entre a energia transferida pelo átomo de recuo E_r e uma energia E_d, definida como a energia necessária para deslocar um átomo da rêde cristalina e tomar o seu lugar. E_d é da ordem de 25 eV para sólidos iônicos e 10 eV para sólidos moleculares.

O número de deslocamentos é dado por

$$n = \frac{E_r}{2E_d}$$

pois se:

a) $E_r < E_d$, nenhum deslocamento ocorrerá.

b) $E_d < E_r < 2E_d$, o átomo de recuo deslocará outro átomo transferindo uma energia E_d e permanecendo no local da colisão.

c) $E_r > 2_d$, o átomo de recuo poderá provocar vários deslocamentos de acôrdo com a expressão acima.

O livre percurso médio para este tipo de colisão será:

$$L_s = (\pi r^2 n_o)^{-1} = (4r_s^3)/(3r^2)$$

onde:

r_s = raio atômico

n_o = número de átomos por centímetro quadrado

r = raio da colisão, que vale:

$$r = (\lambda a_h / Z^{1/3}) \ln(Z^2 q^2 / E_r)$$

Seitz (63) concluiu que para um átomo de recuo com E_r~300 eV (valor típico para as reações (n,γ)) e M = 100, o valor de L_s será de aproximadamente $5r_s$ e quando o valor de E_r cair para valores da ordem de 25 eV, L_s será aproximadamente igual a r_s.

O tempo necessário para que a energia deste átomo atinja valores próximos de E_d será da ordem de 10^{-13}s. Esta perda brusca de energia em um volume tão pequeno produz uma elevada temperatura local.

O resfriamento desta região super-aquecida foi calculado supondo que toda energia é libertada a partir de um ponto, em um meio isotrópico.

A temperatura a uma distância r deste ponto será dada por:

$$T(r,t) = \left(\frac{Q}{8\pi^{3/2}cd}\right)(Dt)^{-3/2} \exp\left(\frac{-r^2}{4Dt}\right)$$

onde:

D = coeficiente de difusão térmica = C/cd

C = condutividade térmica

c = calor específico

d = densidade do meio

t = tempo a partir do início do resfriamento.

Como a função é singular para t = 0, a origem do tempo será tomada em

$$t_o = \frac{r_s^2}{4D}$$

o que equivale a localizar a energia num volume ~r_s durante t_o ~ ~10^{-13}s. Após 10^{-13}s, o resfriamento da "zona quente" será então descrito pela função T(r,t).

É mais correto imaginar que o átomo de recuo perde sua energia (~300 eV) numa série de 5 a 10 "pontos quentes" com energia mé

dia de 50 eV em um volume de $5r_s$. É possível calcular que o tempo necessário para que estes pontos quentes se aglomerem formando uma zona quente de raio $5r_s$ é de 10^{-12}s.

Esta zona quente permanecerá em temperatura acima do ponto de fusão por 10^{-11}s., e envolverá um volume de 1000 átomos no caso de cristais iônicos.

No caso de cristais moleculares, este volume será de 4000 átomos e o tempo maior.

Harbottle considerou a possibilidade de ocorrerem reações químicas do tipo recombinação de radicais livres, transferência de carga, reação íon-molécula, etc., no intervalo de tempo tão curto de 10^{-11}s. Existe uma grande chance do átomo de recuo reagir com fragmentos vizinhos na zona quente desde que a energia de ativação não seja muito alta (E_a ~ 1 eV). Como os fragmentos vizinhos do átomo de recuo serão na maioria das moléculas da espécie original, serão mais favoráveis reações do fragmento de recuo com a espécie original do que reações de recombinação de fragmentos de colisão.

Os produtos que não reagiram durante o tempo de duração da zona quente são congelados por resfriamento, e poderão reagir posteriormente, através do aquecimento do cristal.

Este modêlo não consegue explicar, por exemplo, a retenção da configuração observada para o cis e trans trifluoracetilacetonato de cromo: toda a atividade (R_o) está sob a forma da configuração original, o que mostra que os danos sofridos no cristal não são tão grandes (64). Outro sistema não explicado por este modêlo é o trisetilenodiamina de cobalto estudado por Zuber (65). Este autor irradiou a forma d deste complexo e obteve 5% de retenção, sendo 4,5% da forma d, e sòmente 0,5% da forma l. Ora, a

preferência por uma forma, vem impôr um limite ao grau de dano que pode ser induzido na "zona quente".

Recentemente, Bonte e Martin (66) fizeram um cuidadoso estudo com o distema d-tris(etilenodiamina) cobalto(III) nitrato. Sòmente 8,4% do ^{60}Co foi encontrado na forma $|Co(en)_3|^{3+}$. A separação do isômero $L|Co(en)_3|^{3+}$ indicou que não mais que 1% da atividade estava presente nesta forma.

III.A.5. Modêlo da Desordem

Este modêlo foi proposto por Muller (67,68) baseando-se em observações e cálculos efetuados por Vineyard (69).

De acôrdo com este modêlo, o átomo de recuo com energia de 100 eV perde sua energia rãpidamente percorrendo distâncias da ordem de alguns espaçamentos interatômicos. O dano provocado no cristal é pequeno, pois apenas alguns átomos trocam de posição com átomos vizinhos, deixando-os em posição intersticial, e este processo de dissipação da energia não envolve a formação de um estado intermediário fundido.

Muller explicou a retenção primária como sendo devido à formação de "focussons" (70,71). Depois de perder sua energia, um outro átomo de recuo que sofreu deslocamento estará numa nova vizinhança que poderá ter o caráter de um novo composto químico estável ou constituir com o meio um "centro de desordem". Este centro de desordem poderá dar origem a formas separáveis ou sofrer recombinação, dando origem à molécula original.

Muller encontrou suporte experimental para o seu modêlo estudando as reações $^{185}Re(n,\gamma)^{186}Re$ e $^{190}Os(n,\gamma)^{191}Os$ nos cristais mistos:

$$K_2\underline{Re}Br_6 - K_2\underline{Sn}Cl_6$$

$K_2\underline{Re}Br_6$ - $K_2\underline{Os}Cl_6$.

Ele observou a formação de todos os hexa(cloro, bromo) reniatos e hexa(cloro, bromo) osmiatos, quer dizer, todos os compostos de fórmula geral $ReCl_nBr_{6-n}^{2-}$ e $OsCl_nBr_{6-n}^{2-}$ ($0 < n < 6$), previstos pelo seu modêlo e o da zona quente.

Entretanto, obteve apenas 3% de $ReCl_6^{2-}$ formados pelo deslocamento de Sn e Os de acôrdo com o modêlo de Libby. Muller notou também que mesmo usando uma pequena concentração de K_2ReBr_6, altas percentagens de produtos bromados eram obtidos (34 a 53%) o que vem a confirmar a idéia de que o percurso do átomo de recuo é pequeno, pois ele se encontrava após a reação nuclear numa região rica em átomos de bromo.

Com os resultados obtidos, Muller calculou o tamanho da região de recuo e seus resultados estão de acôrdo com os cálculos de Vineyard.

A idéia da existência de uma massa fundida pode ser afastada pelos resultados obtidos, pois a distribuição de cloro e bromo reniatos e osmiatos não é estatística em relação ao número de átomos de halogênio presentes na região de recuo, o que mostra que as alterações sofridas nesta região não são tão grandes como supunha Harbottle.

O modêlo da desordem tem sido o que melhor explica atualmente grande parte dos dados acumulados na literatura da "Química dos Átomos Quentes".

III.B. O "ANNEALING"

Após a irradiação, as amostras submetidas a tratamento com radiação ionizante (13-16), calor (14,15), radiação ultravioleta

(14,72), pressão (12,72) ou ultrasom (73) apresentam, como regra geral, aumento de retenção. Este fenômeno é interpretado como o desaparecimento dos defeitos criados pelas reações nucleares. O desaparecimento de defeitos em sólidos é definido como "Annealing".

Um importante papel do estudo das conseqüências da reação (n,γ) é que as reações de "annealing" de sítios de recuo dispersos em uma matriz sólida devem ser afetados pelas propriedades intrínsecas daquêle sólido. Uma melhor compreensão destas propriedades, pode portanto decorrer da análise do mecanismo dos processos em que o átomo de recuo é envolvido.

Outro aspecto a considerar é que não existe acesso à evolução dos átomos de recuo durante a irradiação com nêutrons térmicos. Neste período pode estar ocorrendo "annealing" por radiação devido aos raios gama dentro do reator, e se a temperatura de irradiação não fôr muito baixa, pode ocorrer também "annealing" térmico. Devido a estes fatos, a medida da retenção logo após a irradiação, chamada retenção inicial, é usada normalmente apenas como referência.

Veremos, resumidamente a seguir, os principais modêlos propostos para as reações de "annealing".

III.B.1. "Annealing" por Radiação

O "annealing" por radiação foi observado pela primeira vez por Williams em estudos com pentafluoreto de antimônio (74) onde observou um aumento da retenção por exposição à radiação após a irradiação com nêutrons.

A interpretação dos resultados, levou-o, juntamente com Boyd e colaboradores (75) a sugerirem que o "annealing" por radiação ocorre a partir de uma troca ativada entre o fragmento radio-

ativo e as moléculas ou fragmentos inativos vizinhos. Estudos de "annealing" por radiação em cromato de potássio (12,76) mostraram resultados contrários aos esperados por este modêlo. O trabalho de Maddock e Vargas (77) com cristais mistos mostrou que o modêlo da troca ativada é incompatível com os resultados obtidos.

Vargas (78) propôs que estas reações devem se processar através de um mecanismo de propagação de "excitons" na rêde cristalina, os quais ao encontrar os sítios de recuo fornecem a energia de ativação necessária para a reformação das moléculas originais.

Esta idéia encontra suporte nos resultados de "annealing" por radiação com acetilacetonato de cobalto e de cromo obtidos por Vargas e colaboradores (79,80).

Maddock e colaboradores (76) explicaram o aparecimento da saturação na retenção a partir de certa dose gama. Quando a irradiação está sendo realizada, outros defeitos susceptíveis de dissipar a energia dos "excitons" são criados, até que os fragmentos não podem mais competir com estes defeitos e o "annealing" é efetivamente interrompido.

III.B.2. "Annealing" Térmico

III.B.2.a. Modêlo de Maddock

Maddock e colaboradores (81) propuzeram um modêlo para explicar o "annealing" térmico baseado na recombinação de pares átomo intersticial-"buraco". No caso dos cristais complexos geralmente estudados, o "buraco" é considerado como sendo um fragmento ou uma espécie química capaz de reagir com o átomo de recuo intersticial.

O sistema estudado foi o cromato de potássio, cuja reação de "annealing" foi suposta ser

$$CrO^{4+} + O^{2-} \rightarrow CrO_2^{2+} .$$

Os íons O^{2-} são móveis, estão a uma pequena distância (x) do CrO^{4+} e se difundirão por ação do calor para os íons CrO^{4+}, sofrendo recombinação, devido à atração eletrostática.

Esta recombinação obedece a uma cinética de primeira ordem e possui baixa energia de ativação.

A velocidade de recombinação é dada por:

$$\frac{-dn}{dt} = n\, v_o \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \exp\left(\frac{V}{kTx}\right)$$

onde:

E = energia de ativação do processo

v_o = frequência de vibração do ion O^{2-}

T = temperatura absoluta

V = potencial eletrostático

n = número de pares O^{2-} e CrO^{4+}. Em têrmos de retenção é igual a $R_\infty - R$, onde R_∞ é a retenção final.

x = distância entre CrO^{4+} e O^{2-}.

Os autores consideraram a existência de uma função linear entre a variação da retenção Δr e a distância x entre os fragmentos:

$$(\Delta r + S)C = x$$

onde s e c são constantes.

A equação anterior, toma então a forma:

$$(r_\infty - r)^{-1} \left(\frac{dr}{dt}\right) = v_o \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \exp\left|\frac{V}{kTC\ (\Delta r+S)}\right|$$

De acôrdo com a forma das curvas de "annealing" isotérmico, os autores observaram que a mudança da retenção envolve dois estágios: um estágio inicial rápido que é determinado pela segunda exponencial, e um estágio lento que se inicia quando o valor da segunda exponencial for próximo de um. Este segundo estágio corresponde ao "pseudo-plateau" observado nas curvas, e é comandado pela primeira exponencial.

O valor de Δr para o qual a segunda exponencial é próxima de um é determinado por

$$\alpha = \frac{V}{kTC\ (\Delta r_p + S)} \quad ; \quad \alpha = 0$$

$$\Delta r_p = \left(\frac{C}{T}\right) - S \qquad \Delta r_p = \Delta r$$

o que mostra a existência de uma relação linear entre a retenção atingida após um determinado tempo de aquecimento e o inverso da temperatura. Este fato é conhecido como a "lei de Maddock".

Maddock e colaboradores (82) estudaram a parte lenta do "annealing" do cromato de potássio e concluiram que nesta fase o processo de reformação é devido à difusão de defeitos já existentes no cristal, para o sítio de recuo, e como o número de defeitos é muito maior que o número de átomos de recuo, o processo é de ordem zero.

III.B.2.b. Influência de Defeitos

Várias experiências efetuadas com o cromato de potássio mostraram que a introdução de defeitos de qualquer espécie no cristal antes do bombardeamento com neutrons (10) provocam uma aceleração no processo de "annealing".

O mesmo foi observado quando os cristais de K_2CrO_4 foram dopados com Ca^{++} e La^{++} (11,83).

Durante a irradiação do cristal, as radiações γ, pelo seu poder ionizante, provocam a formação de elétrons e "holes" (buracos positivos). O aquecimento posterior do cristal libera estes elétrons e "holes" que, movimentando-se pelo cristal, serão capturados pelos defeitos ou por espécies de recuo, fornecendo a energia necessária para o "annealing".

A reação de "annealing" dos cromatos envolve uma oxidação, portanto é uma reação que pode ser promovida pela captura de "holes".

De acôrdo com Collins e colaboradores (84), pelo menos dois mecanismos de "annealing" são plausíveis. Um deles é uma doação de um átomo de oxigênio para o Cr-51 de um íon cromato adjacente da rêde:

$$(^{51}Cr^{3+}) + OCrO_3^{2-} \rightarrow (^{51}Cr^{5+}O) + CrO_3^{2-}$$

Um "exciton" produzido no cristal poderá depositar energia no "sítio" para iniciar a reação. Alternativamente, uma vacância difundindo poderá "relaxar o sítio" do Cr-51 e possibilitar que a reação ocorra com uma energia de ativação muito menor. A etapa determinante poderá ser a velocidade de formação ou difusão daquelas espécies dentro do cristal, ou a velocidade da reação acima após contacto com o "sítio" do Cr-51.

Um outro processo possível é uma transferência eletrônica entre o "sítio" do Cr-51 e um buraco ("hole") adjacente como:

$$(^{51}Cr^{3+}) + CrO_4^{-} \rightarrow (^{51}Cr^{4+}) + CrO_4^{2-}$$

Mais que uma reação deste tipo será necessária, provàvelmen

te, antes das espécies contendo Cr-51 aparecerem como radiocromato. Este mecanismo requer que a ionização térmica para formar CrO_4^- ocorra nas temperaturas usadas neste experimento, i.e.,

$$CrO_4^{2-} \rightleftharpoons CrO_4^- + \bar{e}$$

Alguns dos elétrons tenderão a associar-se com armadilhas ("traps") tais como íons potássio da rêde. O CrO_4^- poderá difundir-se na rêde por um mecanismo de condução de buracos:

$$Cr'O_4^- + Cr''O_4^{2-} \rightarrow Cr'O_4^{2-} + Cr''O_4^-$$

O CrO_4^- difundindo poderá encontrar e reagir com o "sítio" do Cr-51. Neste mecanismo de annealing, também a etapa determinante da velocidade poderá ser a velocidade de formação ou difusão do CrO_4^- dentro dos cristais, ou a velocidade de sua reação com o menor estado de oxidação do Cr-51.

A presença de defeitos (ex.: íons positivos) capazes de capturar elétrons, aceleram portanto a reação de "annealing".

No caso de cristais moleculares, os defeitos atuam do modo oposto, ou seja, diminuindo a suscetibilidade ao "annealing" como foi observado por Shankar e colaboradores (85) e por Vargas e colaboradores (79) em estudos com acetilacetonatos de cromo e cobalto.

Neste caso, como foi proposto por Vargas e colaboradores, as reações de "annealing" nestes compostos devem ocorrer através de captura eletrônica pelo átomo de recuo ou fragmentos marcados,

$$^*M^{n+} + x\ \bar{e} \rightarrow {}^*M^{(n-x)+}$$

e a reação deste produto com radicais de acetilacetona

$$^*M^{(n-x)+} + \text{radicais} \rightarrow \text{molécula reformada.}$$

Desta forma, a reação de reformação envolve a captura de elétrons como pré-requisito para a reformação da molécula. Logo, a presença de defeitos capazes de competir com o átomo de recuo na captura de elétrons diminuiria a suscetibilidade ao "annealing".

$$D^{n+} + x\,\bar{e} \rightarrow D^{(n-x)+}$$

Ainda sobre a influência de defeitos em cromatos, apareceram os trabalhos de Costea e colaboradores (86-89). Impurezas catiônicas (La^{3+} e Ba^{2+}) e aniônica $(PO_4)^{3-}$ foram introduzidas numa matriz de cromato de potássio, e ainda K^+ e Ba^{2+} em matriz de cromato de lantânio. Os resultados mostraram que a susceptibilidade ao "annealing" térmico aumenta ou diminui segundo o comportamento doador ou receptor das impurezas introduzidas. Verificaram também que o efeito de inibição ou favorecimento do processo de "annealing" térmico depende da temperatura.

Os autores propõem um modêlo de transições eletrônicas para explicar o "annealing" no cromato de potássio e o papel das impurezas neste processo. A reação de recombinação proposta é baseada na oxidação de Cr^{3+} a Cr^{6+}, que é favorecida pela presença de buracos criados por irradiação e no processo de formação da rêde quando da introdução de impurezas. Eles supõem ainda o aparecimento de CrO_4^- através do qual os buracos migram no cristal.

Este modêlo tem sido utilizado para explicar a complexidade das curvas de "annealing" térmico observadas nos selenatos (90-92) e iodatos (93).

III.B.2.c. Modêlo de Nath

A existência de "annealing por transferência" (vide secção III.B.3.) induzida por aquecimento, detectada em diversos siste-

mas (94,95) e o fato de que a ausência de oxigênio facilita o "annealing" térmico em complexos de cobalto (96,97) levou Nath e colaboradores (95) a proporem um novo modêlo. Este modêlo foi recentemente utilizado por Nath para explicar uma grande variedade de dados de "annealing" acumulados na literatura (15).

Segundo os autores, durante o aquecimento, elétrons passam da banda de valência ou de níveis doadores de diferentes profundidades para a banda de condução. Estes elétrons podem ser captu rados por um átomo de recuo fornecendo a energia necessária para a "troca isotópica" com um átomo inativo, provocando assim a reformação da molécula.

O esvaziamento dos referidos "traps", que envolve energias diferentes, seria refletido pela estrutura das curvas de "annealing" isócrono do acetilacetonato de cobalto mostradas por Machado (98) e Mathieu (64).

De acôrdo com este modêlo, os átomos de oxigênio, sendo bastante eletronegativos, são susceptíveis de agir como "traps" de elétrons, inibindo o "annealing". Nos complexos de Co(III) estudados pelos autores acima, o fragmento de recuo é principalmente $^{60}Co^{2+}$. O esquema de "annealing" proposto foi:

$$^{60}Co^{2+} + \bar{e} \rightarrow (^{60}Co^{+})^{\ddagger} \quad \text{(etapa lenta)}$$

$$(^{60}Co^{+})^{\ddagger} + {}^{59}Co(\text{ligantes}) \rightarrow {}^{60}Co(\text{ligantes}) + {}^{59}Co^{+}$$

Um modêlo baseado no esvaziamento de "traps" foi também proposto por Collins (99) para explicar o "annealing" térmico em hexabromoetano cristalino.

III.B.2.d. Mecanismo em Várias Etapas

Em contraposição a estes mecanismos aparentemente simples,

alguns autores sugerem mecanismos envolvendo muitas etapas (84,93, 100).

Bellido e Wiles (93), por exemplo, baseando-se no modêlo desenvolvido por Collins (93) e por Costea (100) para reações de recuo em cromatos, propuseram o seguinte mecanismo para iodatos:

(1) $IO_3^- + \text{foton} \rightarrow IO_3^o + \text{elétron}$

(1a) $IO_3^- + \text{calor} \rightarrow IO_3^o + \text{elétron}$

(1b) $IO_3^o + \text{elétron} \rightarrow IO_3^- + \text{fonon}$

(2) $IO_3^o + {}^*I^m \rightarrow IO_3^- + {}^*I^{m+1}$

(3) $IO_3^- + {}^*I^n \rightleftharpoons IO_{3-x}^{2x-1} + {}^*IO_x^{n-2x}$

onde o asterístico indica um átomo radioativo.

Collins e colaboradores (93) propõem que para os cromatos, o mecanismo de "annealing" deve ser em etapas, conforme discutido na secção II.B.2.b..

Rössler e colaboradores (101) propõem que para os hexahalocomplexos de Re(IV) e Rh(III) o "annealing" ocorre em várias etapas. É interessante observar-se, que nestes casos, o átomo de recuo era um halogênio (ligante) e não o átomo central.

III.B.3. "Annealing por Transferência"

Kaucič e Vlatkovič (102) apresentaram no 2º Simpósio Internacional da Química dos Átomos Quentes (1963) um trabalho onde relataram que radioiodato é produzido quando iodato de cálcio é dopado com radioiodeto e aquecido em temperaturas superiores a 200^oC.

Após este trabalho, uma série de estudos com cromatos foi realizada pelos grupos de Apers e Collins (94,103-105) onde veri-

ficou-se similaridade nas curvas de "annealing" entre os cristais dopados com ^{51}Cr e os irradiados com nêutrons.

Isto levou Apers (104) e Collins (105) a distinguirem pelo menos duas etapas no "annealing" dos cromatos:

a) A temperatura abaixo de certo valor característico (que depende do tipo de cristal) o aumento da retenção é atribuído à reação de recombinação de fragmentos primários de recuo.

b) Acima desta temperatura, o aumento da retenção não depende das propriedades do átomo de recuo, e é atribuído a um mecanismo de transferência das ligações do átomo de cromo inativo com oxigênio (CrO_4^-) para o átomo de cromo ativo. A reorientação destas ligações provocará uma redistribuição do estado de oxidação dos átomos de cromo envolvidos, que será favorável à formação do cromato radioativo devido às grandes diferenças de concentração entre as espécies Cr(III) e Cr(VI).

Um trabalho detalhado apresentando grande similaridade de comportamento entre cristais irradiados e dopados foi desenvolvido pelo grupo de Jülich (101,106). Este grupo trabalhou com hexahalo complexos de Re(IV) e Rh(III), onde irradiaram os halogênios ligantes. Mesmo neste caso, verificou-se grande similaridade entre as curvas de "annealing" do composto dopado e irradiado.

Muitos trabalhos têm aparecido neste campo, mostrando que o "annealing" por transferência deve ser pouco dependente da matriz oxiônica, como ficou demonstrado para o K_2SO_4 dopado com $^{51}Cr^{3+}$. Após o tratamento térmico, foi separada uma nova forma química, análoga ao CrO_4^-, o que confirma a idéia (107).

Portanto, através de experiências cuidadosamente planejadas, poderemos obter importantes dados do "annealing" de cristais dopados, o que muito auxilia a elucidar o mecanismo das reações dos

átomos de recuo em sólidos irradiados*.

Finalmente, é interessante lembrarmos que na elucidação dos mecanismos de reformação em cristais iônicos existem muitos problemas pendentes, de maneira que, torna cada vez mais importante a comparação de resultados obtidos por via química com os resultados obtidos por métodos físicos que são não destrutivos, evitando assim o problema de reações com solventes na dissolução.

IV. MÉTODOS FÍSICOS EM "QUÍMICA DOS ÁTOMOS QUENTES"

IV.A. INTRODUÇÃO

Nós indicamos anteriormente que as dificuldades no estudo dos efeitos químicos associados às transformações nucleares em sólidos, reside no fato que o composto deverá ser submetido à dissolução antes da análise.

Ora, nós sabemos que as interações em solução e a escolha dos métodos químicos de separação poderão influenciar sobre a retenção, assim como sobre a natureza e a distribuição das novas espécies formadas.

Nestas condições, os resultados experimentais não representam necessàriamente as conseqüências do fenômeno nuclear.

Estas dificuldades têm sido resolvidas recentemente, em alguns casos, pelo emprêgo de métodos físicos modernos para investigação: espectroscopia Mössbauer, estudos da correlação angular γ-γ perturbada, entre outros.

Estas técnicas permitem examinar o estado químico dos áto-

* Uma excelente revisão apareceu na literatura recentemente (108) dando especial ênfase aos aspectos cinéticos das reações de "annealing".

mos de recuo ou dopantes, in situ, no composto sólido, e através de concentrações extremamente pequenas do radioelemento. Em adição, é possível colocarmos em evidência a existência de estados instáveis de um núcleo de meia vida muito curta e que não pode ser caracterizado por métodos convencionais de análise.

Atualmente, o número de publicações nestes assuntos é bastante limitado, mas o interesse dos resultados obtidos está provocando um rápido desenvolvimento na utilização desses métodos.

IV.B. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

A espectroscopia Mössbauer permanece, de longe, o mais largamente usado método físico em "Química dos Átomos Quentes". Algumas exaustivas revisões sobre as aplicações da espectroscopia Mössbauer no estudo dos efeitos químicos das transformações nucleares em sólidos têm aparecido recentemente (109-112). A espectroscopia Mössbauer é usada no estudo da emissão de um raio γ entre o estado fundamental e um estado excitado de um núcleo, em certas condições experimentais (113,114).

Um nível excitado de um núcleo é caracterizado pela sua energia de excitação $E\gamma$ e por sua largura Γ. Esta última grandeza está relacionada à duração da meia vida (τ) do estado excitado pela relação de indeterminação

$$\Gamma.\tau = \hbar = 1{,}05 \times 10^{-27} \text{ erg.s}$$

ou

$$\Gamma(\text{eV}) = \frac{4{,}55\times10^{-16}}{T\ 1/2(\text{s})}$$

Γ é, em geral, da ordem de 10^{-8} - 10^{-9} eV.

Uma das limitações mais importantes deste método, é que se a energia de recuo do átomo que emitiu o "fóton Mössbauer" for grande, a grandeza Γ será de tal ordem de magnitude que o efeito não será detectado.

Este fato impõe uma séria limitação ao número de núcleos susceptíveis de serem investigados pelo efeito Mössbauer. Até o momento, os núcleos que têm fornecido maiores informações para a "Química dos Átomos Quentes" são de Fe, Sn e Sb, além de alguns terras raras. Uma das informações mais importantes obtidas, é que o tempo de observação do fenômeno Mössbauer (10^{-7} segundos) é superior ao tempo necessário para se obter o estado de oxidação estável do átomo de recuo num sólido (115).

IV.C. CORRELAÇÃO ANGULAR γ-γ PERTURBADA (C.A.P.)

Uma excelente revisão sobre aplicações da C.A.P. em "Química dos Átomos Quentes" foi feita recentemente por Vargas (116).

Os princípios da C.A.P. foram revisados muito bem por Fraunfelder (117) e suas aplicações por Benedetti (118), Vargas (116), Gelberg (119) e Adloff (120).

Pouquíssimas são as aplicações registradas desta técnica em "Química dos Átomos Quentes".

No caso mais comum, um experimento de C.A.P., requer uma fonte radioativa que decai através de uma cascata γ-γ.

Nos estudos de C.A.P. - como em todas as técnicas empregando traçadores radioativos - a atividade pode ser introduzida na amostra por dopagem, ou por meio de uma reação nuclear. No último caso, o núcleo "sonda" poderá dar informações locais das conseqüências físico-químicas das transformações nucleares.

A primeira indicação que a C.A.P. poderia fornecer dados a-

dicionais para solução dos problemas da química dos átomos quentes, foi o trabalho de Sato e colaboradores (121) sobre o $KReO_4$ irradiado com nêutrons.

Esta substância foi escolhida pelo grupo de Sato porque, apesar da alta valência dos oxi-ânions, este composto não apresenta o efeito Szilard-Chalmers. Uma medida da correlação angular do ^{188}Os em amostras irradiadas com nêutrons e recristalizadas, mostrou entretanto que, a despeito das medidas químicas, os átomos de ^{188}Re não estavam nos sítios normais da rêde, e provàvelmente também não na mesma forma química das moléculas alvo. Entretanto, a aparente falha da quebra da ligação pelo recuo pode ser entendida nas reações de dissolução (oxidação) as quais dificultam a separação das espécies de recuo do ^{188}Re de menor valência.

Dados radioquímicos mais recentes e investigações em C.A.P. sobre alguns compostos de Re^{IV} e Re^{VII} por Badica e colaboradores (122) indicam que existem analogias entre o comportamento químico do ^{188}Re de recuo, e os dados encontrados por C.A.P. com ^{188}Os.

Vargas e colaboradores investigaram o sistema $Hf(NBPHA)_4$ por C.A.P. e métodos radioquímicos, e mostraram a existência de grande paralelismo entre os resultados obtidos pelas duas técnicas (123,124).

Estas investigações, com vários compostos de Hf estão sendo desenvolvidas na Universidade Federal de Minas Gerais (Brasil).

IV.D. OUTROS MÉTODOS FÍSICOS

Vários outros métodos físicos têm sido usados na tentativa de obter-se dados úteis à elucidação dos mecanismos das transformações químicas em sólidos.

Dentre eles, a ressonância paramagnética eletrônica ocupa lugar de destaque na detecção das espécies paramagnéticas produzidas pelo átomo de recuo (125). Uma das sérias limitações desta técnica, é o fato dela não distinguir entre as espécies paramagnéticas produzidas pelo átomo de recuo das produzidas pelos raios γ durante a irradiação no reator.

Novas técnicas estão em desenvolvimento na tentativa de fornecerem informações suplementares sobre o comportamento do átomo de recuo. Dentre elas destacamos: alteração da taxa de decaimento nuclear (116), fluorescência ressonante nuclear (126), química do positrônio (127) e outras (120).

CAPÍTULO 2

I- REVISÃO DA LITERATURA: $[Cr(CNS)_n(H_2O)]_{6-n}^{3-n}$

II- REVISÃO DA LITERATURA: TÉCNICAS ANALÍTICAS

I. REVISÃO DA LITERATURA - $\left|Cr(CNS)_n(H_2O)\right|^{3-n}_{6-n}$

Em diversos sistemas complexos tipo metal-ânion, várias séries de complexos como M^{+n}, ML^{n-1}, MLy^{n-y} são conhecidas.

Geralmente as constantes de equilíbrio para a formação dos complexos são tais que não é possível termos presente em solução, no equilíbrio, predominantemente um dos complexos intermediários (ou uma mistura de todos os membros da série).

Mas, um sistema de íons complexos, no qual o equilíbrio é estabelecido muito vagarosamente é o sistema $\left|Cr(CNS)_n(H_2O)\right|^{3-n}_{6-n}$ onde n pode variar de zero até seis (inclusive).

Bjerrum (128-130) descreveu a formação, em solução, de todos os membros da série $\left|Cr(CNS)_n(H_2O)\right|^{3-n}_{6-n}$. Determinou as constantes de estabilidade para todas as espécies, pois na temperatura ambiente o equilíbrio entre os complexos é estabelecido muito vagarosamente, permitindo então serem separados e caracterizados. Bjerrum preparou soluções que atingiram o equilíbrio após prolongado aquecimento a 50°C. Após resfriamento à temperatura ambiente, a "robustez" dos complexos permitiu as análises químicas das espécies, as quais estavam em equilíbrio mútuo. Um procedimento tedioso para a separação dos complexos, ou alternativamente medidas de condutividade, levaram às constantes de estabilidade para todas as etapas.

Poulsen e colaboradores (131) estudaram as constantes de equilíbrio a 25, 50 e 75°C por determinação argentométrica da concentração de tiocianato livre. Estimaram a constante de velocidade para a dissociação do primeiro íon tiocianato do complexo hexatiocianato a 150°C e 25°C, por um método espectrofotométrico. Da dependência da temperatura apresentada pelas constantes, as energias de ativação e fatôres de freqüência, bem como trocas na

entalpia e entropia para as reações em questão foram calculadas.

Postmus e King (132) estudaram o equilíbrio em solução ácida e determinaram a constante de equilíbrio das espécies por uso de medidas espectrofotométricas numa faixa de temperatura variando de 30 a 94,6°C. Fizeram ainda cálculos cinéticos e termoquímicos.

Hougen, King e colaboradores (133) fizeram estudos de separação, espectros e estabilidade relativa dos isomeros geométricos de carga + 1:

$Cr(CNS)_2(H_2O)_4^+$ cis e trans.

Uma excelente revisão sobre as propriedades desses complexos foi recentemente publicada por Norbury (134).

A partir desses estudos, podemos concluir que todas as sete espécies

(1) $Cr(CNS)_6^{3-}$

(2) $Cr(CNS)_5(H_2O)^{2-}$

(3) $Cr(CNS)_4(H_2O)_2^-$

(4) $Cr(CNS)_3(H_2O)_3$

(5) $Cr(CNS)_2(H_2O)_4^+$

(6) $Cr(CNS)(H_2O)_5^{2+}$

(7) $Cr(H_2O)_6^{3+}$

são estáveis, não apresentando intercambio de ligantes em solução, na temperatura ambiente. Isto permite que se proceda às análises das espécies em uma escala de tempo conveniente para estes experimentos.

II. REVISÃO DA LITERATURA - TÉCNICAS ANALÍTICAS

Na separação dos componentes de sistemas complexos como ML_y^{n-y} as técnicas usuais de separação de espécies iônicas independentes (precipitação, extração, etc.) não têm se mostrado eficientes.

Devido a carga sobre os diversos complexos variar na série na qual o ligante é um ânion, a separação pode ser convenientemente realizada por técnicas de troca iônica.

King e Dismukes (135) fizeram a separação, identificação e espectros dos complexos catiônicos da série $\left|Cr(CNS)_n(H_2O)\right|^{3-n}_{6-n}$.

As espécies $Cr(H_2O)_6^{3+}$, $Cr(CNS)(H_2O)_5^{2+}$ e $Cr(CNS)_2(H_2O)_4^{+}$, foram separadas por cromatografia de troca cationica. A resina utilizada foi AG50WX8, na forma H^+, e os eluentes foram $HClO_4$ em várias concentrações.

Para preparar as soluções contendo as três espécies, os autores misturaram: solução 0,05 M $Cr(NO_3)_3$ e solução 0,05 M KCNS e aqueciam a 95°C por mais de três horas.

Após a separação, a identidade das espécies eluidas por 0,15 M $HClO_4$ e 1 M $HClO_4$ foi investigada por determinação da relação tiocianato/Cr(III).

Os eluentes utilizados, seus volumes, assim como as espécies eluidas, encontram-se na Tabela I.

Hougen e colaboradores (133) separaram os isômeros geométricos de carga +1.

Para tal separação, utilizaram resina de troca catiônica Dowex-50, tratada 24 horas com hidróxido de sódio e 24 horas com ácido perclórico concentrado.

O eluente utilizado foi 0,1 M $HClO_4$ (cêrca de 1 litro) e o comprimento da coluna era 2,4 metros.

Tabela I. Eluição em coluna catiônica (135).

Eluente	Volume do Eluente	Espécie Eluída
0,15 M $HClO_4$	180 ml	$Cr(CNS)_2(H_2O)_4^+$
1 M $HClO_4$	400 ml	$Cr(CNS)(H_2O)_5^{2+}$
5 M $HClO_4$	150 ml	$Cr(H_2O)_6^{3+}$

Por analogia com sistemas similares, determinaram que o isômero trans é eluido mais fàcilmente que o cis.

Kaufman (136) estudou a distribuição dos produtos quando uma solução diluida de $(NH_4)_3Cr(CNS)_6$ é irradiada com nêutrons num reator.

A solução irradiada foi passada numa coluna contendo resina catiônica Dowex-50 e depois numa coluna de alumina. A espécie neutra, $Cr(CNS)_3(H_2O)_3$, foi extraída com éter.

As Tabelas II e III mostram um resumo dos dados obtidos, assim como das condições empregadas na separação.

Tabela II. Eluição em coluna catiônica (136).

Eluente	Volume de Eluente	Espécie Eluída
0,1 M $HClO_4$	100 ml	$Cr(CNS)_2(H_2O)_4^+$
1 M $HClO_4$	200 ml	$Cr(CNS)(H_2O)_5^{2+}$
5 M $HClO_4$	150 ml	$Cr(H_2O)_6^{3+}$

Tabela III. Eluição em coluna de alumina (136).

Eluente	Volume de Eluente	Espécie Eluída
0,1 M $HClO_4$	50 ml	$Cr(CNS)_4(H_2O)_2^-$
0,3 M $HClO_4$	100 ml	$Cr(CNS)_5(H_2O)^{2-}$
1 M $HClO_4$	100 ml	$Cr(CNS)_6^{3-}$

Kaufman e Keyes (137) apresentaram um novo método para análise das espécies aniônicas, pois verificaram que o usado por Kaufman (134) com alumina não apresentava resultados reprodutíveis.

Propuseram então o uso de resina DEAE Selectacel e novos eluentes para separar as espécies aniônicas e neutra. A Tabela IV mostra um resumo das condições utilizadas.

Tabela IV. Eluição em coluna de DEAE Selectacel (137).

Eluente	Volume de Eluente	Espécie Eluída
0,1 M $HClO_4$	100 ml	$Cr(CNS)_3(H_2O)_3$
1 M $HClO_4$	100 ml	$Cr(CNS)_4(H_2O)_2^-$
3 M $HClO_4$ + 20% acetona	100 ml	$Cr(CNS)_5(H_2O)^{2-}$
3 M $HClO_4$ + 40% acetona	100 ml	$Cr(CNS)_6^{3-}$

Larsen e Eriksen (138) propuseram um método usando eletroforese de alta voltagem para separar e identificar os complexos catiônicos, aniônicos e neutro da série $\left|Cr(CNS)_n(H_2O)\right|_{6-n}^{3-n}$.

Sumarizando, podemos verificar que existem, descritos na literatura, métodos de troca iônica e de eletroforese para a separação das espécies de fórmula geral $\left|Cr(CNS)_n(H_2O)\right|^{3-n}_{6-n}$. Entretanto, os volumes de eluentes utilizados em troca iônica são muito grandes (sempre superior a 100 ml de cada eluente), o que impossibilita a aplicação conveniente destes métodos, sem modificações, numa análise empregando isótopos radioativos.

CAPÍTULO 3

OBJETIVOS DO TRABALHO

OBJETIVOS DO TRABALHO

Nosso trabalho visa principalmente estudar o que ocorre com o átomo de recuo central em complexos do tipo $\left|Cr(CNS)_n(H_2O)\right|^{3-n}_{6-n}$ com n variando de zero até seis, na tentativa de elucidar como o átomo de recuo entra na esfera do ligante, visto ser este um problema de grande importância para a química dos compostos de coordenação.

I. A ESCOLHA DO COMPOSTO

Escolhemos o composto $K_3Cr(CNS)_6$ para nossos estudos, pelo fato dêle apresentar características singulares até o momento não explorados por outros pesquisadores desta área:

A. São conhecidas todas as espécies (catiônicas, aniônicas e neutra) que poderão formar-se quando dissolvemos o complexo em água (128-137):

(1) $Cr(CNS)_6^{3-}$

(2) $Cr(CNS)_5(H_2O)^{2-}$

(3) $Cr(CNS)_4(H_2O)_2^{-}$

(4) $Cr(CNS)_3(H_2O)_3$

(5) $Cr(CNS)_2(H_2O)_4^{+}$

(6) $Cr(CNS)(H_2O)_5^{2+}$

(7) $Cr(H_2O)_6^{3+}$

B. Os seis ligantes $(CNS)^-$ são iguais, fato este que nos dá maior facilidade e segurança na interpretação dos dados experimentais.

C. Até o presente, o mecanismo mais aceito para a formação das espécies quando o átomo de recuo entra na esfera do ligante, é o de uma etapa (vide secção III, cap. 1), motivo principal desta escolha, é que os compostos estudados até o momento não apresentam estabilidade em água, e quando dissolvidos mudam sua forma, apresentando estabilidade apenas o complexo com todos os ligantes.

O complexo escolhido para o presente trabalho, tem a vantagem de todas as espécies terem estabilidade em água à temperatura ambiente, o que permite obtermos informações sobre as espécies intermediárias.

II. OBJETIVOS

Podemos dizer, de maneira sintética, que os principais objetivos que nortearam o presente trabalho foram:

A. Desenvolver métodos para analisar pequenas quantidades das misturas dos compostos da série $\left|Cr(CNS)_n(H_2O)^{3-n}_{6-n}\right|$ com n=0 até 6.

B. Usar os métodos desenvolvidos para analisar os produtos observados quando o composto $K_3Cr(CNS)_6$ é irradiado num reator com nêutrons térmicos, e depois tratado com calor e/ou radiação.

C. Usando as informações obtidas pelos processos acima, sugerir os mecanismos das reações dos átomos de recuo em sólidos, para o sistema em estudo.

Seria interessante observarmos, que até o momento não foi feito nenhum estudo da "Química dos Átomos Quentes" em $K_3Cr(CNS)_6$. O único estudo similar a este, foi o de Kaufman (136) que irradiou, com nêutrons térmicos de um reator, o sistema $NH_4Cr(CNS)_6$ em solução.

CAPÍTULO 4

EXPERIMENTAL:

GENERALIDADES

EXPERIMENTAL - GENERALIDADES

I. REAGENTES

I.A. O complexo $K_3Cr(CNS)_6.4H_2O$ foi adquirido de Alfa Inorganics Inc. (U.S.A.) e usado sem nenhuma purificação.

I.B. As misturas de fórmula geral $\left|Cr(CNS)_n(H_2O)_{6-n}^{3-n}\right|$ foram preparadas de acôrdo com o método sugerido por Larsen e Erik sen (138).

Para tal, misturamos solução aquosa 2 M KCNS solução aquosa 1 M $Cr(NO_3)_3$ e água destilada. A medida do volume a ser adicionado, em gotas, foi feito utilizando-se uma pipeta tipo "Pasteur".

O número de gôtas de $Cr(NO_3)_3$ era fixo e igual a um, enquanto que variamos o de KCNS e o de água, para obtermos um total de 10 gotas da mistura em cada tubo. Pela variação do volume dos reagentes, preparamos 10 soluções contendo as espécies $\left|Cr(CNS)_n(H_2O)_{6-n}^{3-n}\right|$ que foram utilizadas durante todo o desenvolvimento do método de análise.

Na tabela V, apresentamos a composição relativa das espécies em cada solução*.

I.C. As resinas de troca iônica utilizadas no desenvolvimento do método de análise, assim como os tratamentos utilizados serão discutidos em detalhes no Capítulo 5.

I.D. Os eluentes utilizados nas colunas de troca iônica, foram todos empregados sem nenhuma purificação. Maiores detalhes estão no Capítulo 5.

---

* Afim de fazermos um teste adicional da estabilidade das misturas, elas foram estocadas por mais de duas semanas numa geladeira e então testadas. Observamos que não houve mudanças no comportamento.

Tabela V. Preparação da mistura $|Cr(CNS)_n(H_2O)|^{(3-n)}_{(6-n)}$ (138).

Componentes		Nº da Solução									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Gotas de Cr(III)		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Gotas de $(CNS)^-$		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Gotas de água		9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
Total:		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Composição relativa das espécies em cada solução.	Cr^{3+}	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0
	$Cr(CNS)^{2+}$	0	10	1	1	0	0	0	0	0	0
	$Cr(CNS)^{+}_{2}$	0	10	5	10	1	1	0	0	0	0
	$Cr(CNS)_3$	0	0	3	10	5	10	10	5	3	5
	$Cr(CNS)^{-}_{4}$	0	0	0	2	2	5	8	5	5	30
	$Cr(CNS)^{2-}_{5}$	0	0	0	0	0	0	1	1	2	20
	$Cr(CNS)^{3-}_{6}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1

II. COMPOSTOS MARCADOS COM Cr-51

II.A. $K_3Cr(CNS)_6.4H_2O$ com átomos de ^{51}Cr (recuo).

O composto foi colocado em tubos de polietileno para ser irradiado no reator Triga do Instituto de Pesquisas Radioativas (I.P.R.) da Nuclebrás, afim de ocorrer a reação $^{50}Cr(n,\gamma)^{51}Cr$. O referido reator está situado na Universidade Federal de Belo Horizonte e operou à potência de 100 kw. As amostras foram sempre colocadas na mesa giratória, para evitar variação no fluxo de nêutrons e raios gama. Nessas condições, os parâmetros experimentais eram:

fluxo médio de nêutrons térmicos: $6,6 \times 10^{11}$ nêutrons/cm^2.seg.
fluxo médio de nêutrons rápidos: 10^9 nêutrons/cm^2.seg.
fluxo médio de raios γ: 1,6 M rad/h.
temperatura da água de refrigeração: 38^oC
tempo de irradiação: variável com o tipo de experiência, de 30 minutos até quatro horas.

A quantidade de ^{51}Cr obtido, é calculado a partir da equação:

$$A(mCi) = n \times Ab \times A \times \sigma \times \lambda t \times \phi \times \frac{1}{dps/mCi}$$

A = atividade obtida em mCi
n = número de equivalentes do alvo
Ab = abundância isotópica do núcleo alvo
A = número de Avogadro (átomos/mol)
σ = secção de choque do alvo
λ = fator de decaimento
t = tempo de irradiação

ϕ = fluxo do reator

dps = decomposições por segundo

mCi = mili Curie

Considerando que a atividade obtida depende do tempo de irradiação, e como em nossas experiências este foi variável, os níveis de atividade em nossos experimentos flutuaram entre 2×10^{-3} mCi até $1,6 \times 10^{-2}$ mCi

II.B. Espécies $\left|{}^{51}Cr(CNS)_n(H_2O)\right|^{3-n}_{6-n}$

O ^{51}Cr usado na síntese foi adquirido da New England Nuclear, e as especificações fornecidas pelo fabricante foram:

forma química: $^{51}CrCl_3$ em 0,5 M HCl

pureza radionuclídica: 99.0%

pureza radioquímica: 99.0%

atividade específica: 293 mCi/mg

concentração da solução: 100 mCi/ml.

A mistura foi preparada conforme discutido no ítem I.B. deste capítulo, com a diferença que adicionávamos uma gôta de solução de $^{51}Cr(III)$ para termos as espécies radioativas.

III. MEDIDAS DE RADIOATIVIDADE

O ^{51}Cr resultante da reação $^{50}Cr(n,\gamma)^{51}Cr$ em $K_3Cr(CNS)_6$ é um radionuclídio relativamente conveniente para contar. Com a exceção do ^{51}Cr e ^{42}K, todos os outros radionuclídios formados através da irradiação com nêutrons decaem para zero em poucos minutos.

Desses outros isótopos, o de mais longa vida é o ^{55}Cr, o qual tem meia vida de 3,497 min. (140).

O ^{42}K formado durante a irradiação com nêutrons é derivado da reação $^{41}K(n,\gamma)^{42}K$.

O ^{41}K tem uma abundância natural de 7% e uma secção de choque para neutrons térmicos de $1,24 \times 10^{-24}$ cm^2. Uma vez que ^{42}K decai com uma meia vida de 12,4 hr, não irá interferir na contagem de ^{51}Cr após uma semana (14 meia-vidas) ou mais, após a irradiação.

O ^{51}Cr decai por captura eletrônica para ^{51}V com uma meia vida de 27,8 dias (140). O decaimento segue duas etapas (fig. 1) sendo que cêrca de 90% do ^{51}Cr decai diretamente para ^{51}V no estado fundamental, via captura eletrônica, com a emissão de 752 keV de energia (140). Esta energia é emitida geralmente como alguns fótons de baixa energia, usualmente não utilizados em contagens. Isto iria requerer um procedimento complicado para ter o isótopo ^{51}Cr em uma forma apropriada para contagem desta radiação de baixa energia. Uma vez que cada manipulação durante uma análise introduz uma certa quantidade de êrro, maior será a perda na acuracidade experimental.

A radiação mais conveniente para detecção é obtida após o ^{51}Cr decair para o estado excitado $5/2^-$ do ^{51}V. Este estado excitado dá o aparecimento de um raio gama de 0,320 MeV sob decaimento para o estado fundamental do ^{51}V (140). O estado excitado $5/2^-$ do ^{51}V é formado durante 10% dos decaimentos do ^{51}Cr.

Dois sistemas foram usados para detectar e analisar o raio-γ de 0,320 MeV do decaimento do ^{51}Cr:

1. Detetor de cintilação sólido de NaI (Tl) "tipo poço" (well counter) em conjugação com uma válvula fotomultiplicadora, usando um analisador de mono canal Philips com as unidades PW 4621 e PW 4631, com uma "janela" escolhida para o cromio-51.

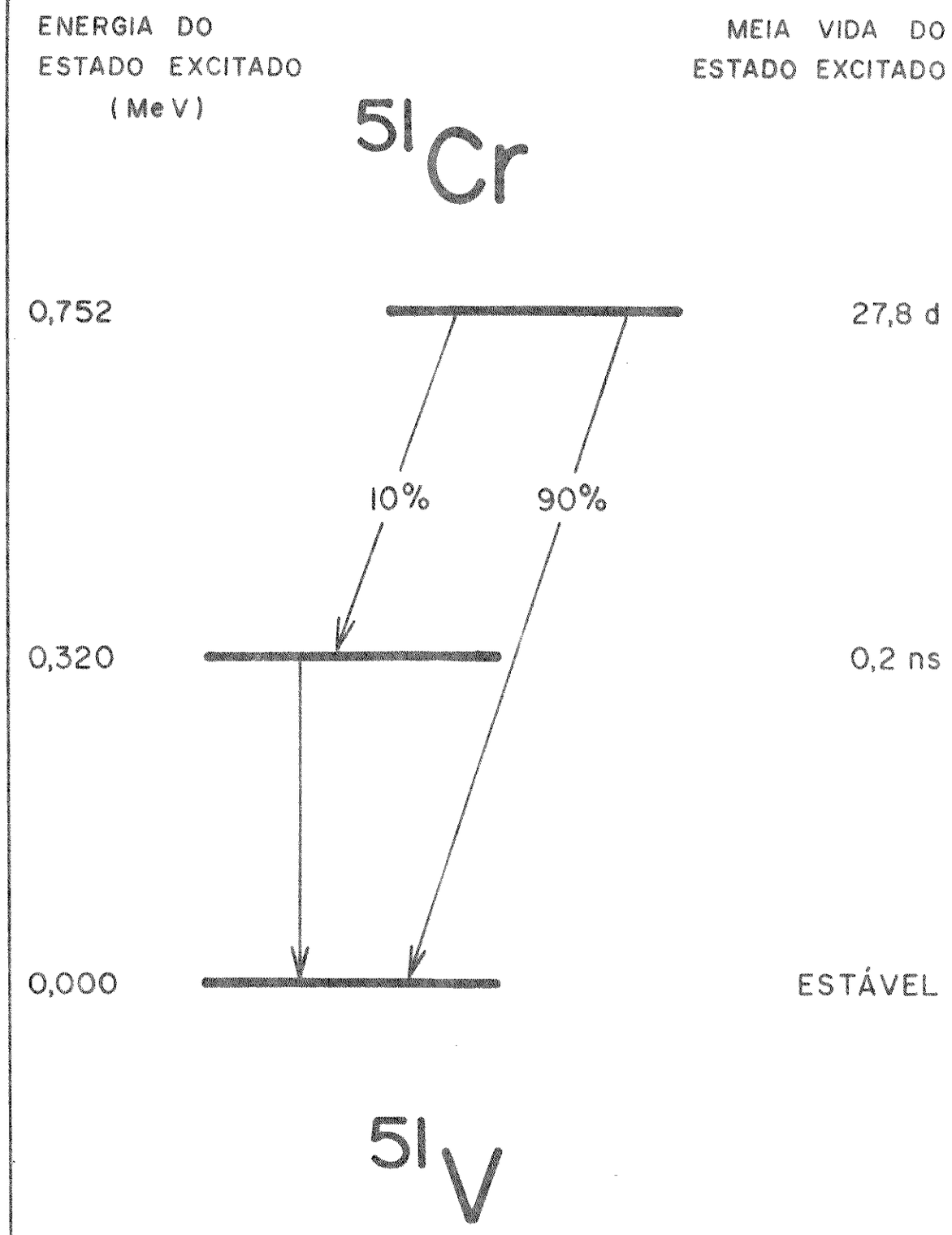


FIG. 1 ESQUEMA DE DECAIMENTO DO ^{51}Cr PARA ^{51}V POR CAPTURA ELETRÔNICA.

O detetor foi envolvido numa blindagem de chumbo para diminuir o ruido de fundo devido às radiações ambientes.

A fig. 2 mostra um espectro típico do Cr-51 obtido usando a aparelhagem descrita, com uma atenuação de 2^2.

2. Espectrometro automático para radiação gama da Philips, com um cristal de NaI (Tl), "tipo poço".

A parte eletrônica é a típica do modêlo PW 4520, da Philips.

A fig. 3 mostra um espectro típico do Cr-51, obtido usando a aparelhagem descrita, com atenuação de 2^5.

IV. TRATAMENTO TÉRMICO ("ANNEALING TÉRMICO")

Após a irradiação, as amostras eram estocadas num cofre, à temperatura ambiente, até que fôssem submetidas ao "annealing".

Tôdas as experiências de "annealing" térmico foram efetuadas da seguinte forma: cêrca de 5 mg da amostra era colocada num tubo de vidro Pirex de 10 cm de altura por 1,5 cm de diâmetro interno, que em seguida era colocado num becker de 50 ml.

Este conjunto era levado ao fôrno de um cromatógrafo a gás da Varian, modêlo 920.

Após o tratamento na temperatura desejada, a amostra era removida do fôrno e estocada por um dia na geladeira para então procedermos à análise das espécies obtidas após o "annealing".

V. TERMOGRAVIMETRIA

Para obtenção de dados sobre a estabilidade térmica do $K_3Cr(CNS)_6.4H_2O$ que nos permitissem trabalhar com alguma segurança, utilizamos uma termo-balança Perkin-Elmer TGS-1, com a programação de temperatura fornecida pelo sistema DSC-2 da Perkin-

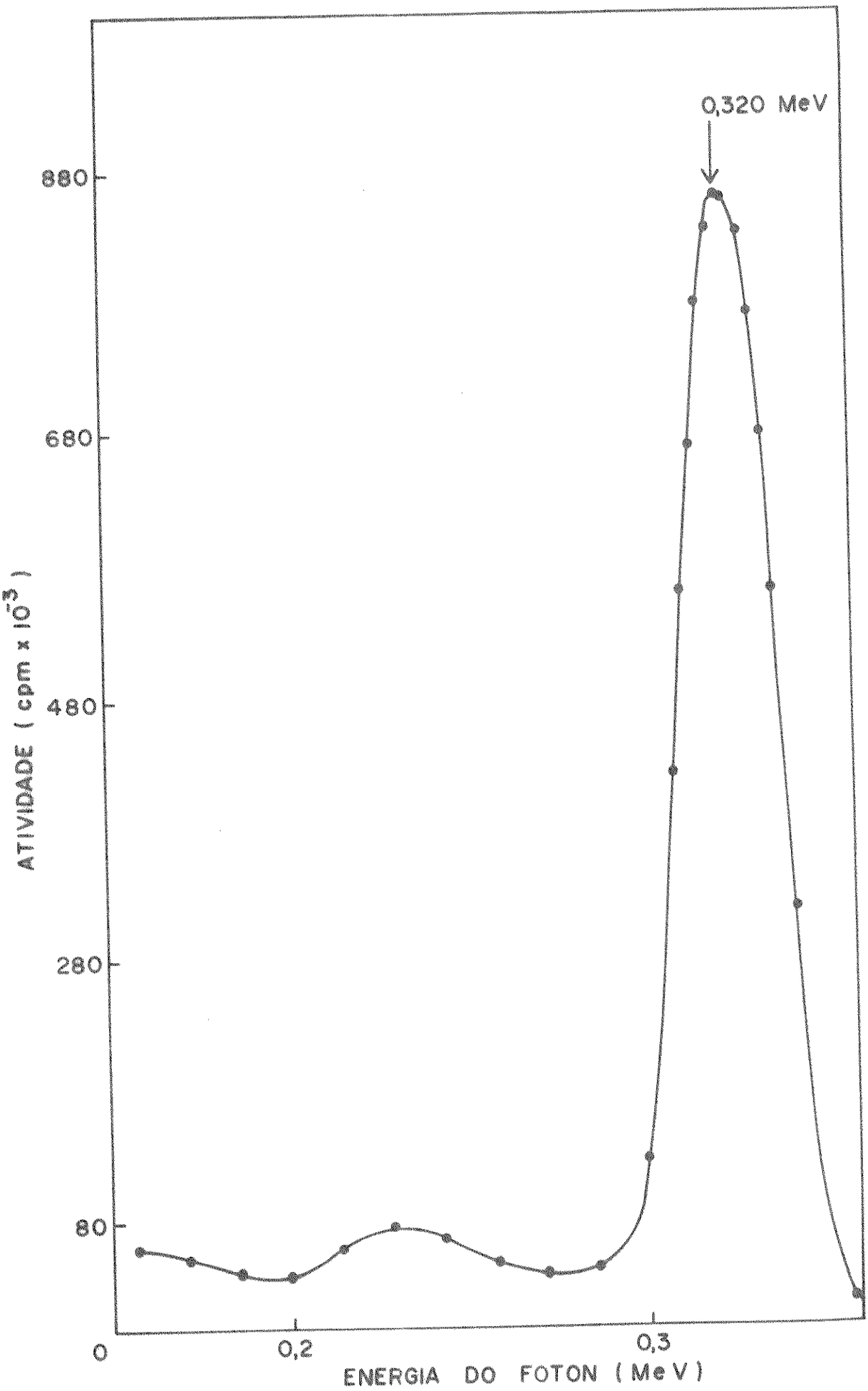


FIG. 2 ESPECTRO GAMA DO ^{51}Cr OBTIDO DE UM ESPECTRO-METRO MODULAR

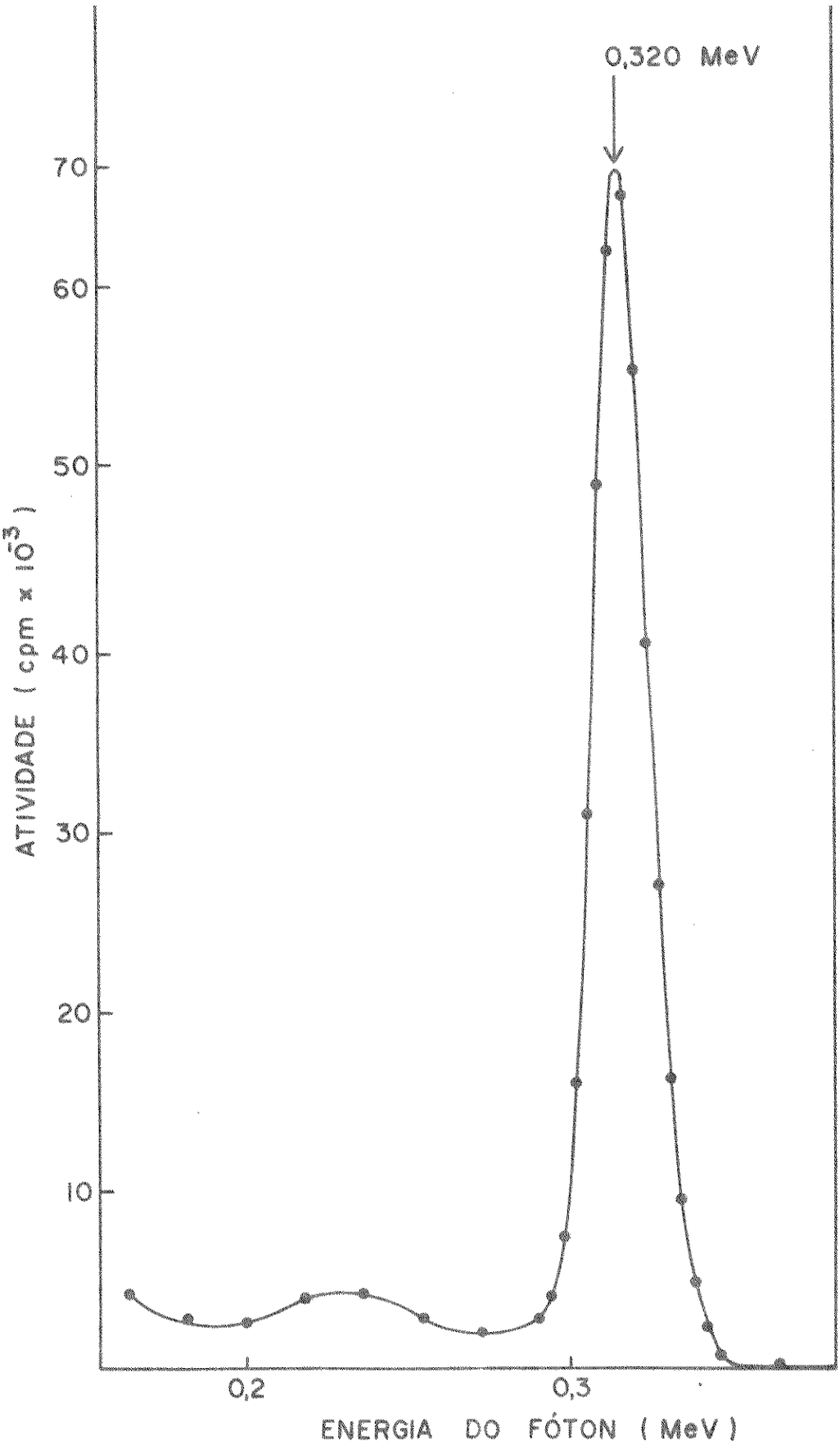


FIG. 3 ESPECTRO GAMA DO ^{51}Cr OBTIDO DE UM ESPECTRÔMETRO AUTOMÁTICO

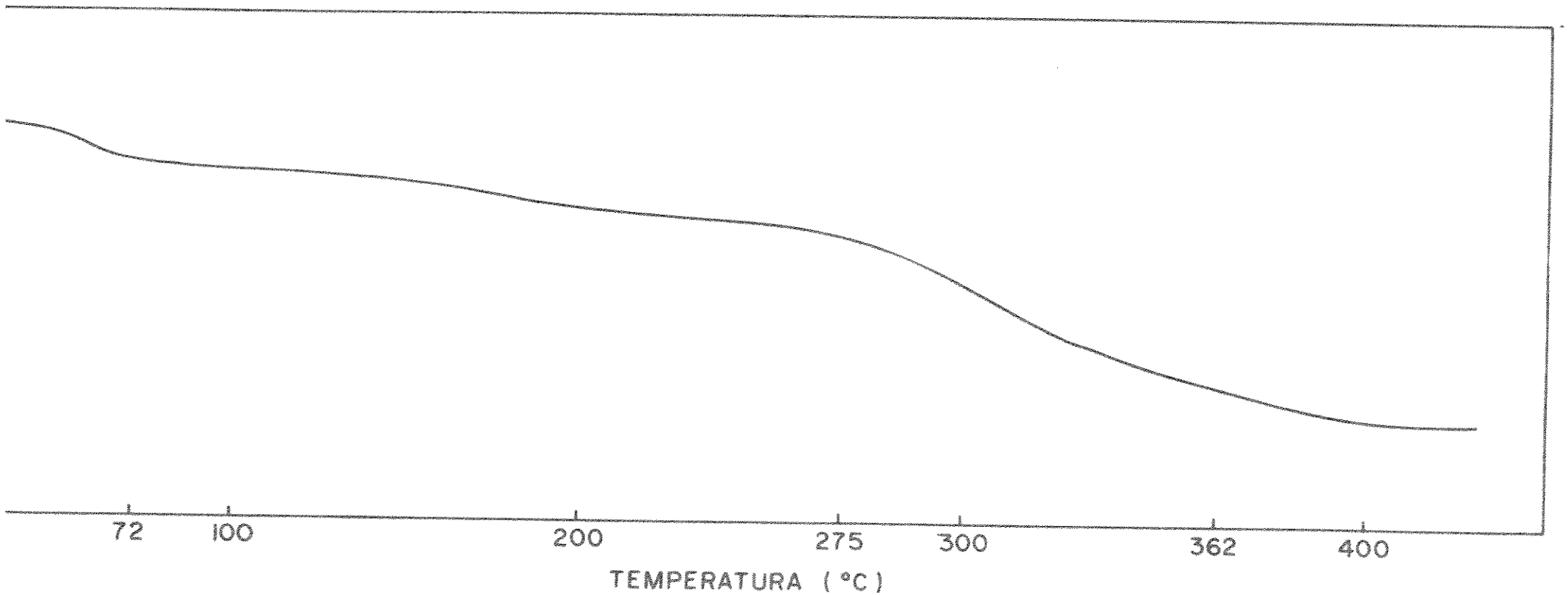
-Elmer.

Levando em conta o fato da não linearidade do termopar, efetuou-se uma curva de calibração a partir das temperaturas de curie de alguns materiais ferromagnéticos numa região compreendida entre 65°C e 1000°C.

Cêrca de 1 mg da amostra foi aquecida em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 25 ml/min com uma velocidade de aquecimento igual a 5°C/min.

O intuito com a obtenção das curvas termogravimétricas, era tão sõmente termos uma idéia da faixa de estabilidade do composto frente ao aquecimento, pois em seguida à irradiação no reator procedemos ao "annealing térmico" (Capítulo 6).

Uma análise da curva termogravimétrica (fig. 4) mostra que o $K_3Cr(CNS)_6.4H_2O$ apresenta estabilidade térmica razoável na faixa de temperatura compreendida entre 70°C e 150°C, permitindo investigações sobre o "annealing térmico" nesta região.



G. 4 TERMOGRAMA DO $K_3[Cr(CNS)_6].4H_2O$

CAPÍTULO 5

DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO DE ANÁLISE

DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO DE ANÁLISE

Após uma revisão na literatura, observamos que:

A. Existe alguma confusão quanto ao método de separação. Assim, por exemplo, Kaufman afirma (136) que 0,1 M $HClO_4$ elui as espécies de carga-1, enquanto que num outro trabalho (137) o mesmo autor afirma que este eluente elui a espécie neutra.

B. O método usando éter para extrair a espécie neutra não é reprodutível, conforme verificamos experimentalmente.

C. O volume de eluentes empregado é muito grande para ser utilizado com isótopos radioativos. Por exemplo, King e Dismukes (135) utilizam 400 ml para eluir a espécie de carga +2 (Tabela 1).

Considerando os aspectos acima enumerados, decidimos desenvolver um método analítico que fôsse bem estabelecido, reprodutível, simples, e principalmente - que empregasse pequena quantidade de material, visto que o número de experiências que pretendíamos realizar com este sistema era grande.

Dividimos o nosso sistema, arbitrâriamente, nos seguintes componentes:

I. COLUNA

Após testarmos alguns tipos de coluna, decidimos que a melhor para nosso sistema é:

material: vidro

dimensões: 30 cm de comprimento (incluindo o reservatório) por 4-6 mm de diâmetro interno. A resina ocupa cêrca de 12 cm do comprimento da coluna.

II. RESINA (TROCADOR DE ÍONS)

Vários tipos de resinas (trocadores de íons) foram testados, em diversas formas e "mesh", dentre elas:

II.A. COLUNA CATIÔNICA

Para a separação de espécies catiônicas de compostos de Cr(III), existe descrito na literatura* uma resina que tem sido empregada com bastante sucesso. Trata-se da resina AG50 WX8 (normalmente usada na forma H^+, 100-200 mesh, da Bio Rad Inc.) contendo o grupo ativo $\phi\text{-}SO_3^-H^+$.

Collins e colaboradores (141) desenvolveram um sistema de pré-tratamento desta resina, para remover os grupos oxidantes e redutores que se formam por estocagem da mesma no laboratório.

Este pré-tratamento, foi utilizado em todos nossos experimentos, e consta das seguintes etapas:

1. Pesar 200 g da resina.
2. Adicionar 300 ml de 2 N KOH (ou peróxido básico).
3. Aquecer à temperatura de ~70°C com agitação.
4. Adicionar 5 ml de solução 30% H_2O_2.
5. Aquecer a ~70°C por 30 minutos.
6. Retornar à temperatura ambiente, lentamente, com agitação.
7. Decantar o líquido sobrenadante da resina.
8. Lavar com 2 N KOH para retirar o excesso de H_2O_2.
9. Lavar com água destilada até pH ~6.
10. Lavar com 0,1 M $HClO_4$ agitando por 15 minutos. Decantar.
11. Adicionar solução 4 M $HClO_4$, agitando por uma hora para con-

* Incluindo as espécies catiônicas do tipo $|Cr(CNS)_n(H_2O)|^{3-n}_{6-n}$ com n variando de 0 até 3, conforme, por exemplo, King et al (135).

verter em resina ácida (H^+).

12. Lavar várias vêzes com água destilada.

13. Adicionar solução 0,05 M $HClO_4$ (volume igual ao dobro da resina) e guardar no refrigerador.

Após a inserção da resina na coluna, este trabalho (141) sugere o uso de solução super-saturada de dicromato de potássio para evitar possíveis oxidações do Cr(III).

Observamos, porém, que ao colocarmos a amostra na coluna e principiarmos a eluição, aparentemente havia reação com o K^+ (contra Íon) que ficou retido na coluna devido a este tratamento.

Desenvolvemos então um sistema de tratamento da resina na coluna, antes de nela colocarmos a amostra. Portanto, as condições ideais da resina para nosso sistema são:

1. Pré-tratamento (antes de colocar na coluna) - vêr acima.

2. Tratamento na coluna.

2.a. Com $K_2Cr_2O_7$ (solução super-saturada): cêrca de 4 ml.

Esta etapa é necessária para eliminar possíveis etapas de oxidação, que mudariam o $Cr(H_2O)_6^{3+}$, que é bem retido na resina, para Cr(VI).

2.b. Com 0,05 M $HClO_4$: cêrca de 10 ml.

Esta etapa tem por finalidade eliminar o Cr(VI) que possa estar remanescente na resina devido ao tratamento com o dicromato.

2.c. Com 5 M HCl: cêrca de 5 ml.

2.d. Com 4 M $HClO_4$: cêrca de 5 ml.

Estas duas etapas têm por finalidade trocar a forma da resina de $R\text{-}K^+$ para $R\text{-}H^+$. Com estes eluentes, verificamos que fica eliminado o problema da aparente reação na resina, que ocorria com o Íon K^+.

2.e. Com 0,15 M $HClO_4$: cêrca de 5 ml.

2.f. Com H_2O: cêrca de 5 ml.

Estas duas etapas têm por finalidade deixar a fase móvel como sendo H_2O, visto que este será o primeiro eluente.

3. Em seguida, é introduzida a amostra e iniciada a eluição.

II.B. COLUNA ANIÔNICA

Antes de decidirmos pelo melhor sistema para separar as espécies aniônicas, testamos alguns, dentre eles:

II.B.1. Resina para troca aniônica tipo AG1 X8 (uma resina para troca aniônica forte, com grupos ativos $\phi\text{-}CH_2N^+(CH_3)_3Cl^-$), forma Cl^-, 200-400 mesh da Bio Rad Inc.

II.B.2. Resina para troca aniônica tipo AG1X8, forma formato, 200-400 mesh da Bio Rad Inc.

II.B.3. Resina para troca aniônica tipo AG1X8, forma acetato, 200-400 mesh, preparada trocando a forma de cloreto para acetato (usando acetato de amônio). A finalização da troca foi confirmada com um teste para cloreto usando solução diluida de nitrato de prata.

II.B.4. Resina para troca aniônica tipo AG3X8, (uma resina de troca aniônica de força média, com grupos ativos $\phi\text{-}CH_2N^+H(R_2)Cl^-$), forma Cl^-, 200-400 mesh, da Bio Rad Inc.

II.B.5. Resina para troca aniônica tipo AG3X8, forma OH^-, 200-400 mesh, preparada trocando a forma de cloreto para hidróxido (usando hidróxido de potássio).

II.B.6. Resina para troca aniônica AG3X8, forma perclorato, 200-400 mesh, preparada trocando a forma de cloreto para perclorato (usando ácido perclórico).

II.B.7. Resina para troca aniônica tipo AG3X8 na forma tiocianato, 200-400 mesh, preparada por troca da forma Cl^- com tiocianato de potássio.

II.B.8. Alumina nas formas ácida, neutra e básica, adquiridas da Bio Rad.

II.B.9. Resina DEAE Sephadex, com grupo de troca aniônica Diethyl amino ethyl (DEAE), com base num sistema Dextran, adquirida de Pharmacia Fine Chemicals, Uppsala (Suécia).

II.B.10. Resina DEAE Selectacel, com grupo de troca aniônica DEAE, com base num sistema de celulose, adquirida de Schleicher & Schuell Inc., Keene (U.S.A.).

Dos sistemas testados, o último (II.B.10.) foi o que apresentou melhores resultados. Mas, para melhores resultados, esta resina precisa de um pré-tratamento: ela é deixada por cêrca de uma semana em solução 1 M $HClO_4$, num refrigerador, afim de torná-la uma fina suspensão e facilitar o empacotamento da mesma na coluna.

III. ELUENTES

Para cada tipo de resina descrito no ítem anterior, vários eluentes foram testados, até conseguirmos a situação ideal.

Os testes foram feitos usando soluções preparadas com $^{51}Cr(III)$, a partir do método sugerido por Larsen e Eriksen (138), conforme discutimos no capítulo 4, secção II.B.

Dos testes efetuados com as misturas, os eluentes que se mostraram ser mais adequados foram:

III.A. COLUNA CATIÔNICA

- H_2O
- 0,15 M $HClO_4$
- 1 M $HClO_4$
- 4 M $HClO_4$.

III.B. COLUNA ANIÔNICA

- 0,1 M $HClO_4$
- 1 M $HClO_4$
- 3 M $HClO_4$ + 20% acetona (em volume)
- 3 M $HClO_4$ + 40% acetona (em volume).

IV. VOLUME IDEAL DOS ELUENTES

Decididos o tipo de coluna, resina e eluentes a serem empregados, faltava ainda conhecermos o volume ideal de cada eluente para o nosso sistema.

Isto foi conseguido acoplando-se à saída da coluna de troca iônica, um coletor automático de frações, adquirido da Instrumentation Specialities Co. (U.S.A.), modêlo 328, com opção para fixarmos o tempo de coleção de cada tubo, ou o volume coletado, por meio de um conta-gôtas. Como tinhamos intenção de decidir o volume ideal de cada eluente, optamos por fixar o número de gôtas coletadas.

Fixamos, então, o volume de 10 gôtas para cada tubo (de vidro) cujas dimensões eram cêrca de 5 cm de comprimento por 1,5 cm de diâmetro interno.

Como as espécies eluidas apresentavam radioatividade devido

ao ^{51}Cr, pudemos construir radiocromatogramas (a partir da contagem da radioatividade de cada tubo) que permitiram fàcilmente a determinação do volume ideal dos eluentes.

A seguir, são apresentados radiocromatogramas das misturas $\left|{}^{51}Cr(CNS)_n(H_2O)\right|^{3-n}_{6-n}$ em coluna catiônica e aniônica (Figuras 5 e 6 respectivamente).

V. SEQUÊNCIA DA ELUIÇÃO

Após termos o método de separação das espécies catiônicas e aniônicas desenvolvido, ficamos com algumas opções quanto à sequência ideal para nosso sistema:

V.A. Uma alíquota da solução é submetida a uma coluna catiônica. A primeira fração eluida deverá conter as espécies aniônicas e neutra, e deverá ser submetida a uma coluna aniônica. As demais frações eluidas da coluna catiônica, deverão conter as espécies catiônicas (fig. 7, opção 1).

V.B. Uma alíquota da solução é submetida a uma coluna aniônica. A primeira fração deverá conter espécies catiônicas e neutra, e deverá ser submetida a uma coluna catiônica. As demais frações eluídas da coluna aniônica, deverão conter as espécies aniônicas (fig. 7, opção 2).

V.C. Dividir uma alíquota da solução em duas partes, submetendo uma à coluna catiônica, e outra à aniônica (fig. 7, opção 3).

V.D. Em alguns casos, a fração neutra pode ser extraida, como Kaufman (136) procedeu utilizando éter. Neste caso, podemos fazer isto antes de colocarmos a amostra na coluna, ou entre as se-

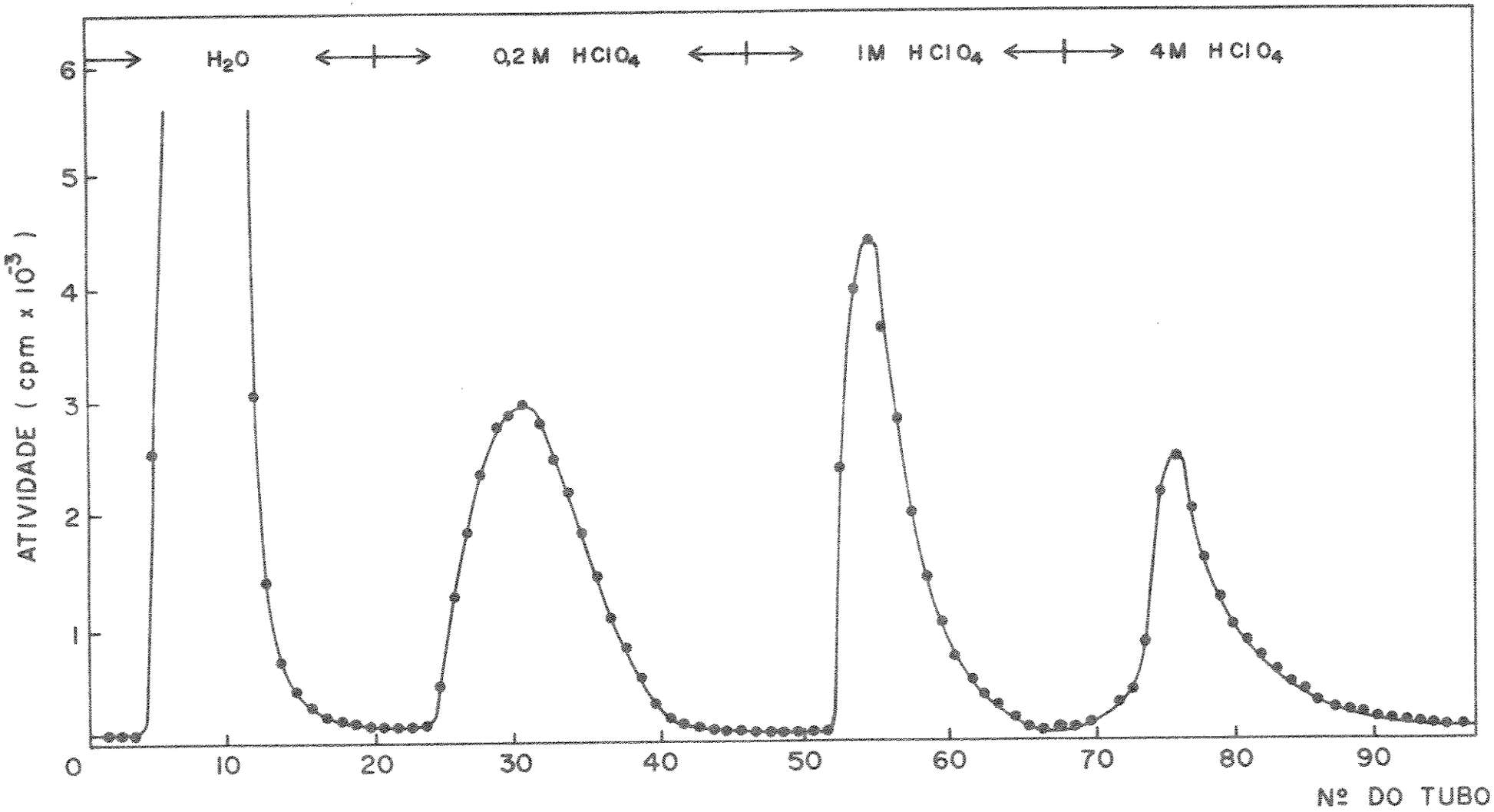


FIG. 5 RADIOCROMATOGRAMA DAS ESPÉCIES $\left[^{51}Cr(CNS)_n(H_2O)\right]^{3-n}_{6-n}$ EM COLUNA CATIÔNICA

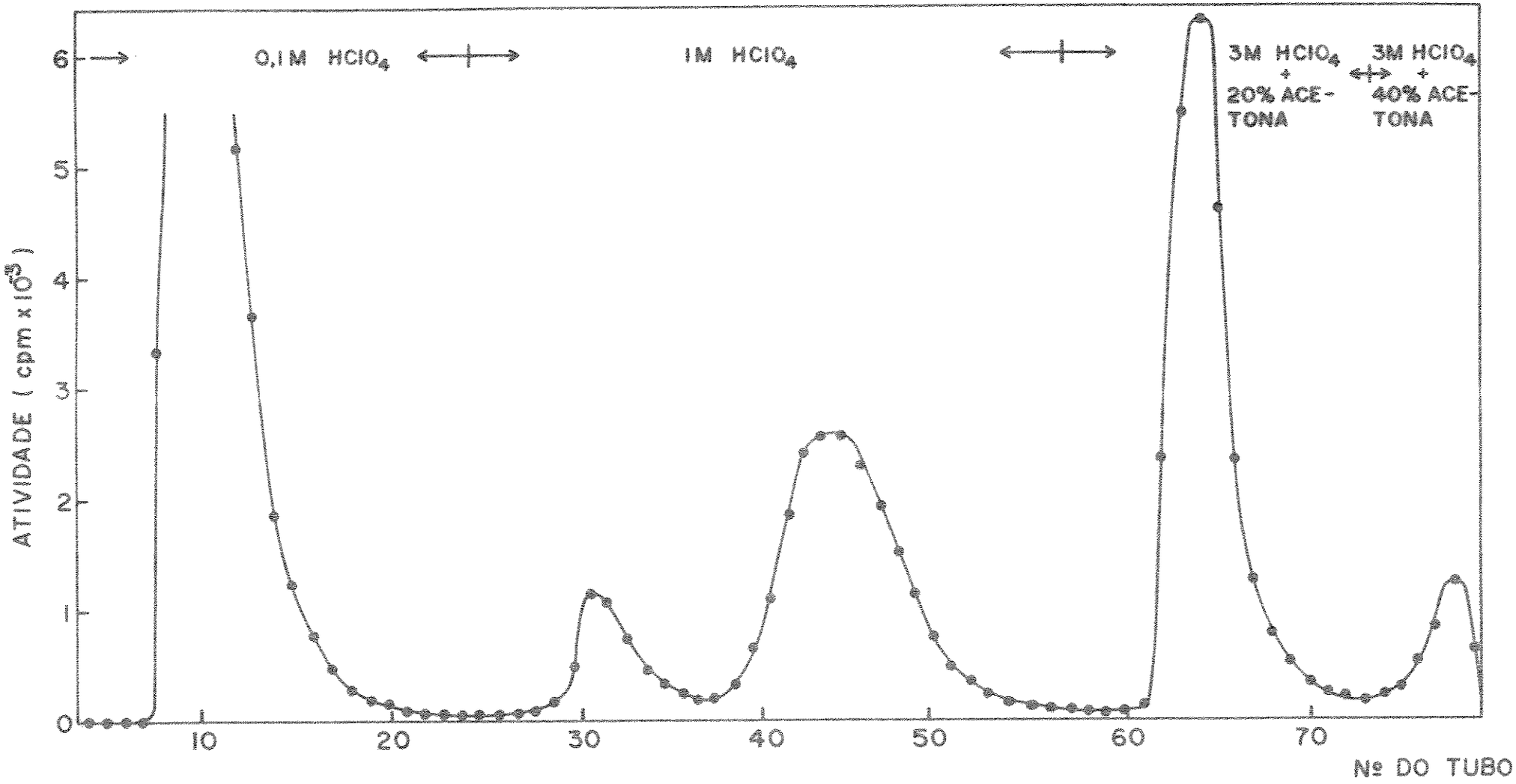


FIG 6 RADIOCROMATOGRAMA DAS ESPÉCIES $\left[{}^{51}Cr(CNS)_n(H_2O)\right]^{3-n}_{6-n}$ EM COLUNA ANIÔNICA

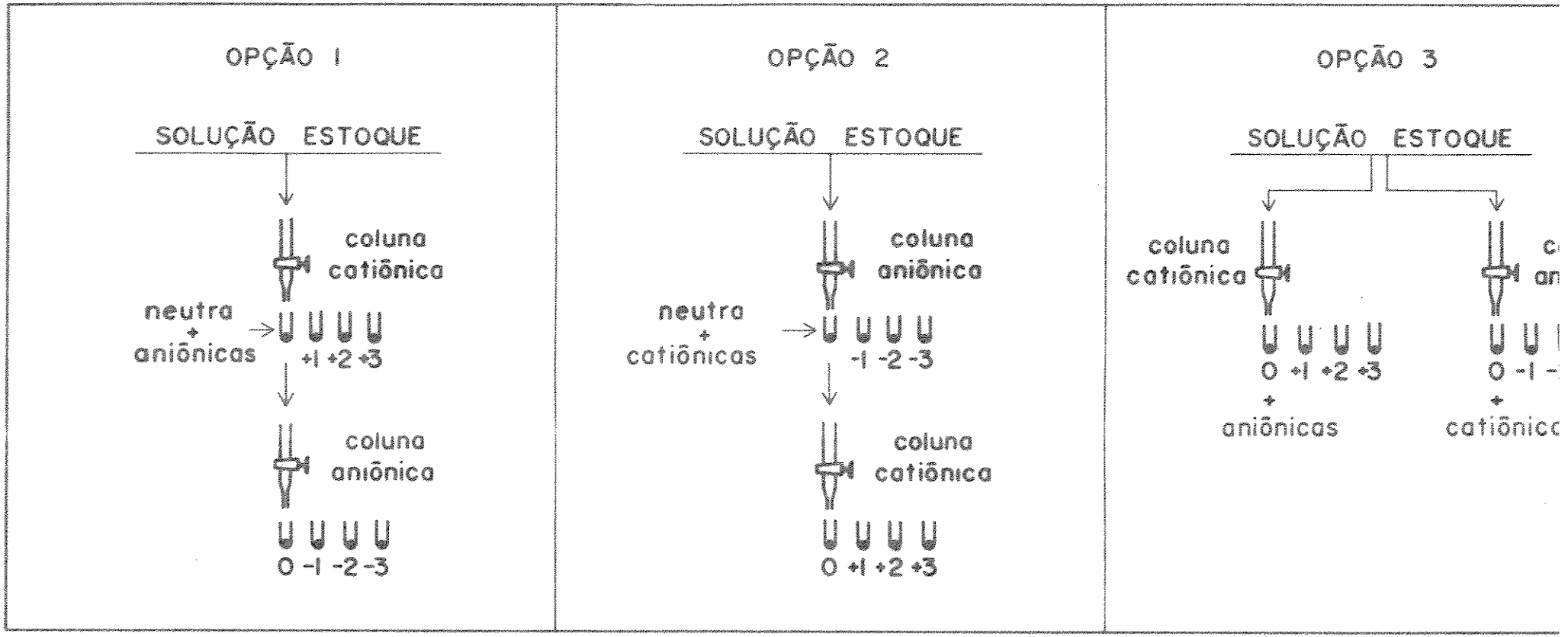


FIG. 7 SEQUÊNCIA DA ELUIÇÃO: OPCÕES

parações das colunas catiônica e aniônica.

Usando o procedimento V.A., devemos eluir inicialmente a solução em coluna catiônica. A primeira fração a ser eluida (com H_2O) deverá conter as espécies aniônicas e neutra. Esta solução deverá em seguida ser eluida na coluna aniônica. Ocorre, que o primeiro eluente da coluna aniônica não pode ser H_2O, pois neste caso não se observa separação.

Este teste elimina o procedimento V.A..

Usando o procedimento V.B., devemos eluir inicialmente a solução em coluna aniônica. A primeira fração a ser eluida (com 0,1 M $HClO_4$) deverá conter as espécies catiônicas e neutra. Esta solução deverá em seguida ser eluida na coluna catiônica. Ocorre, que o primeiro eluente da coluna catiônica não pode ser 0,1 M $HClO_4$, pois neste caso não se observa separação.

Este teste elimina o procedimento V.B..

Uma modificação dos procedimentos V.A. e V.B. para incluir uma etapa de extração (V.D.) mostrou após vários experimentos, que a extração da espécie neutra com éter etílico nem sempre era reprodutivel. Isto talvez possa ser explicado em função dos vários parâmetros a serem controlados na extração (pH ideal, tempo de agitação, temperatura,...) assim como os inerentes ao sistema em estudo (pequena concentração das espécies, proximidade entre as cargas,...).

Dentre as sequências testadas, a que mostrou-se melhor aplicável ao nosso sistema é a descrita em V.C..

VI. REPRODUTIBILIDADE DO MÉTODO ANALÍTICO

Desde os primeiros experimentos com as colunas catiônicas,

observamos que os resultados obtidos eram concordantes para diferentes experimentos. Levando isto em consideração, além do fato que este sistema de análise já estava bem estabelecido na literatura (135), decidimos voltar mais nossa atenção para o sistema de colunas aniônicas, cuja reprodutibilidade ainda tínhamos dúvidas.

Para testarmos este sistema, verificamos o comportamento de 3 alíquotas de soluções aquosas do $K_3{}^{51}Cr(CNS)_6.4H_2O$ em colunas aniônicas.

Após a análise dos resultados, lançamos os dados num quadro e calculamos o desvio de cada medida em relação à média das 3.

O cálculo do desvio para cada espécie eluida foi feito usando o seguinte esquema:

1. medida 1 - média = X

   medida 2 - média = Y

   medida 3 - média = Z

2. $\frac{X^2+Y^2+Z^2}{3} = W$

3. $\sqrt{W}$ = desvio (D).

Os resultados obtidos nestes cálculos estão sumarizados na tabela VI.

VII. CONCLUSÕES

Uma revisão da literatura existente sobre os processos de separação das espécies $\left|Cr(CNS)_n(H_2O)\right|^{3-n}_{6-n}$ levou-nos à conclusão que eles não são aplicáveis às nossas condições.

Decidimos então desenvolver um método utilizando colunas cromatográficas para troca iônica, que requeresse pequena quanti-

Tabela VI. Desvios.

Espécies eluidas	% coluna 1	% coluna 2	% coluna 3	Média	D
neutra + catiônicas	21,77	21,41	20,10	21,09	0,71
$\left\|Cr(CNS)_4(H_2O)_2\right\|^-$	8,05	7,81	7,98	7,95	0,10
$\left\|Cr(CNS)_5(H_2O)\right\|^{2-}$	53,55	53,90	50,39	52,61	1,58
$\left\|Cr(CNS)_6\right\|^{3-}$	15,95	16,20	20,90	17,68	2,28
retenção na coluna	0,67	0,68	0,64	0,66	~0

dade das substâncias.

A amostra inicial é dividida em duas alíquotas, sendo uma submetida à coluna catiônica e outra à coluna aniônica (V.C.).

VII.A. COLUNA CATIÔNICA

A resina catiônica AG50WX8 forma H^+, pré-tratada pelo método de Collins e colaboradores (141) é inserida numa coluna de vidro e recebe o tratamento descrito em II.A.2.. Em seguida, a amostra é colocada e a eluição é feita na sequência mostrada na tabela VII, onde também se encontram os volumes empregados.

Tabela VII. Eluição em coluna catiônica.

Eluente	Volume de Eluente	Espécie Eluida
H_2O	14 ml	neutra + aniônicas
0,15 M $HClO_4$	14 ml	$Cr(CNS)_2(H_2O)_4^+$
1 M $HClO_4$	14 ml	$Cr(CNS)(H_2O)_5^{2+}$
4 M $HClO_4$	14 ml	$Cr(CNS)(H_2O)_6^{3+}$

VII.B. COLUNA ANIÔNICA

A resina DEAE Selectacel, após prolongado tratamento com 1 M $HClO_4$ é inserida numa coluna de vidro.

A amostra é colocada em seguida, e procede-se à eluição, cuja sequência (e volumes empregados) é mostrada na tabela VIII.

Uma análise comparativa das tabelas I a IV, mostra que nosso sistema apresenta grande vantagem quanto ao volume de material

Tabela VIII. Eluição em coluna aniônica.

Eluente	Volume do Eluente	Espécie Eluida
0,1 M $HClO_4$	14 ml	neutra + catiônicas
1 M $HClO_4$	14 ml	$Cr(CNS)_4(H_2O)_2^-$
3M $HClO_4$+20% acetona	14 ml	$Cr(CNS)_5(H_2O)^{2-}$
3M $HClO_4$+40% acetona	14 ml	$Cr(CNS)_6^{3-}$

empregado, chegando às vêzes a ser da ordem de 30 vêzes menor.

Uma análise dos radiocromatogramas (fig. 5 e 6), mostra-nos que a separação das espécies ficou bem caracterizada.

Afim de termos uma confirmação preliminar da identidade das espécies eluidas, obtivemos o espectro eletrônico dos complexos catiônicos e os comparamos com os dados da literatura (135) tendo sido encontrada boa concordância entre os mesmos (fig. 8 e 9).

Com o mesmo intuito, fizemos algumas experiências preliminares usando eletroforese de alta voltagem baseando-nos em dados da literatura (138) e novamente dados concordantes com os obtidos usando nosso sistema de troca iônica foram encontrados.

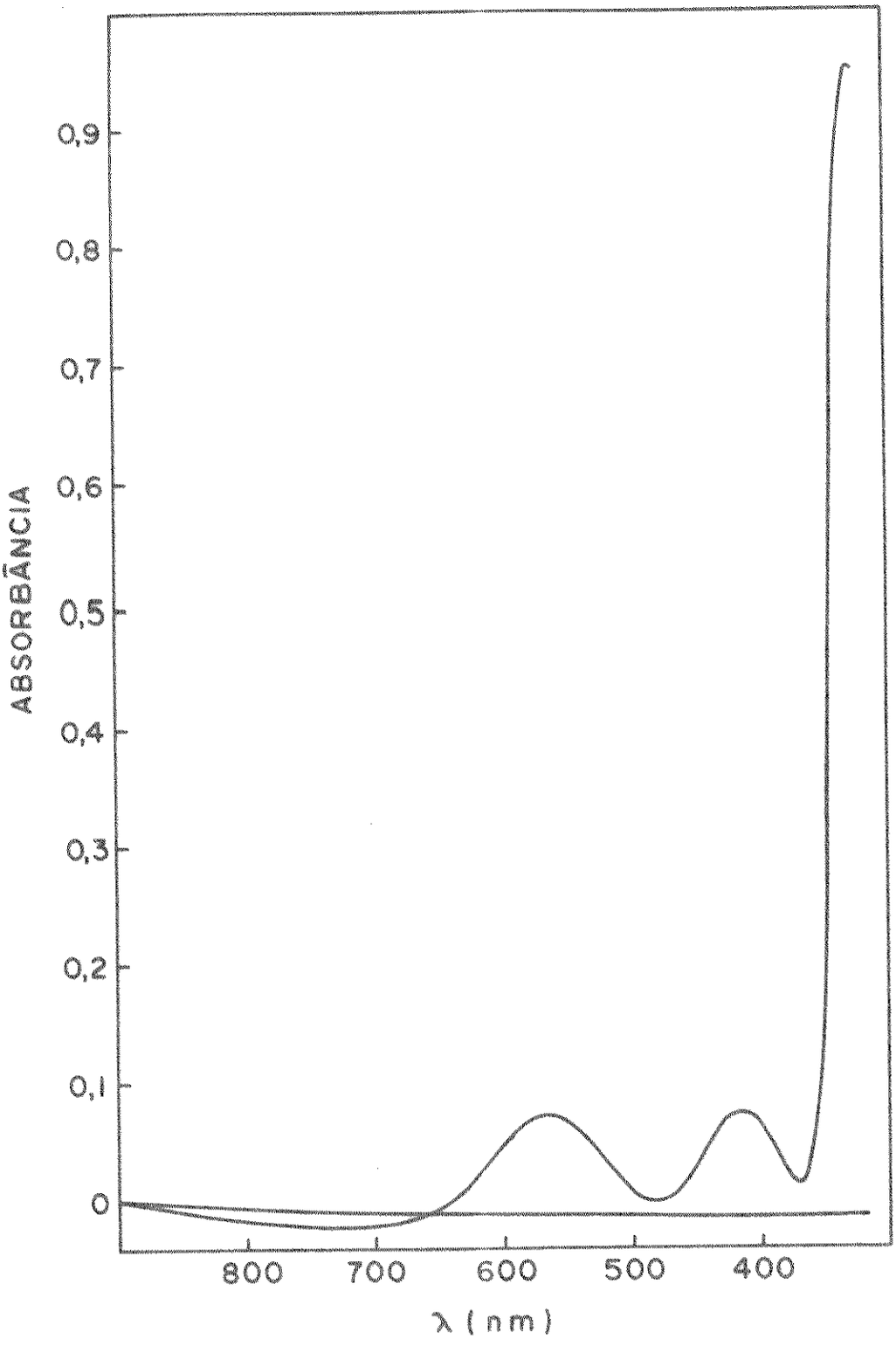


FIG. 8 ESPECTRO ELETRÔNICO DA ESPÉCIE ELUIDA DA COLUNA CATIÔNICA COM 0,2 M $HClO_4$

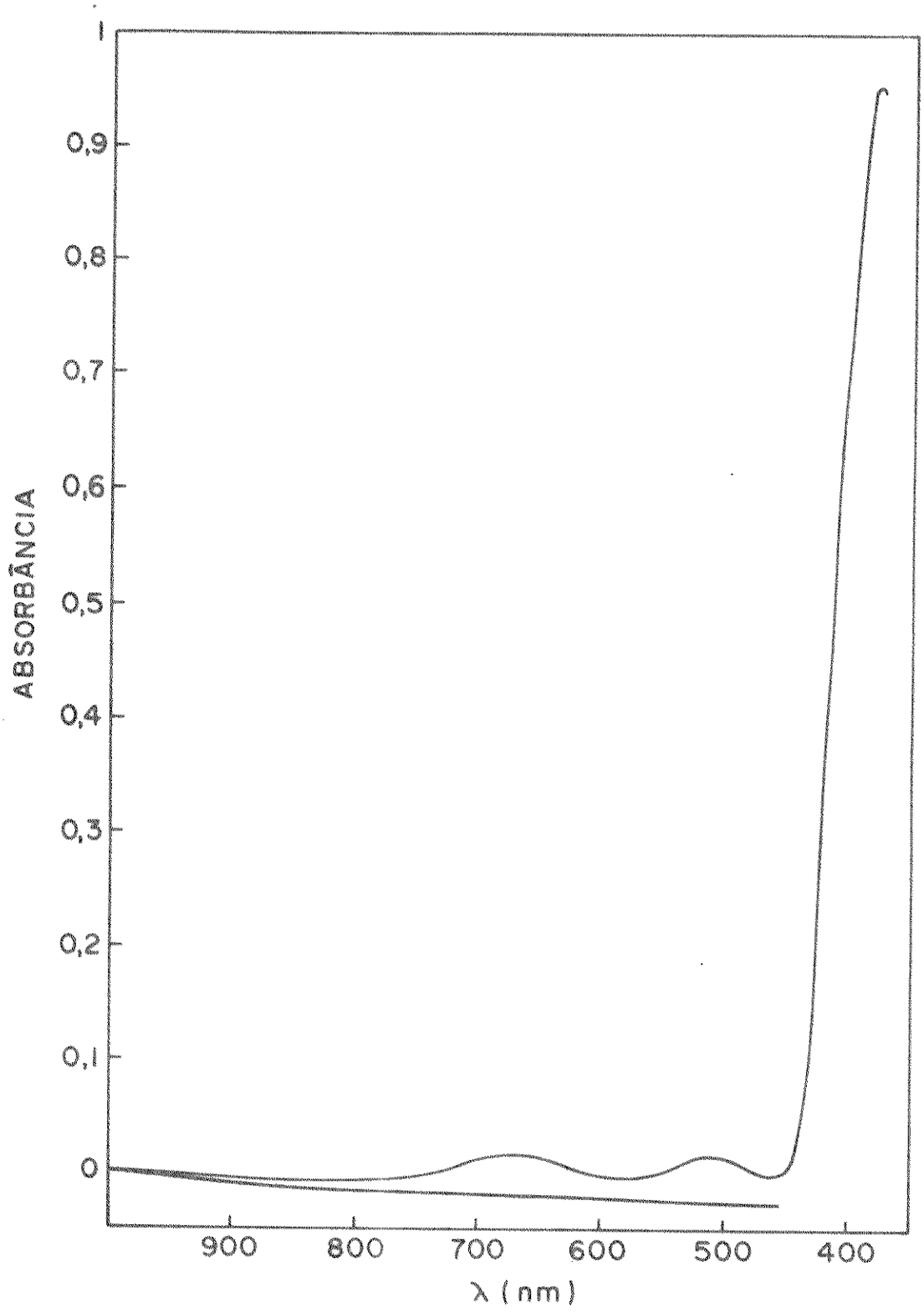


FIG. 9 ESPECTRO ELETRÔNICO DA ESPÉCIE ELUIDA DA COLUNA CATIÔNICA COM 4M $HClO_4$

CAPÍTULO 6

OS EFEITOS QUÍMICOS DAS TRANSFORMAÇÕES NUCLEARES EM $K_3[Cr(CNS)_6].4H_2O$

EFEITOS QUÍMICOS DAS TRANSFORMAÇÕES NUCLEARES EM $K_3Cr(CNS)_6.4H_2O$ IRRADIADO COM NEUTRONS TÉRMICOS

Uma das grandes limitações ao estudo dos Efeitos Químicos das Transformações Nucleares, assim como à atribuição de um mecanismo para as reações do átomo de recuo, é o fato de que os fragmentos formados pelo recuo são de difícil separação e identificação.

Os estudos neste campo, geralmente referem-se a dois tipos de fragmentos: a "retenção" e "outras espécies". O desconhecimento da natureza das "outras espécies", dificulta em muito a tentativa em atribuir-se um mecanismo ao comportamento do átomo de recuo.

Estas dificuldades, são em geral decorrentes ou do próprio método de análise ser insatisfatório, ou pelo fato de não se conseguir sintetisar estas espécies com bom grau de pureza, para análises comparativas (80, 98, 142, 143, 144).

Para o sistema $K_3Cr(CNS)_6.4H_2O$, ora em estudo, este tipo de limitação não ocorre, pois são conhecidas as principais espécies estáveis formadas pela dissolução do sólido irradiado, assim como o método de separação e análise de todas elas (Capítulo 5).

I. INFLUÊNCIA DA DOSE DE IRRADIAÇÃO RECEBIDA NA DISTRIBUIÇÃO DAS ESPÉCIES

Conforme evidenciamos no capítulo 1, durante a irradiação de uma amostra no reator, pode estar ocorrendo "annealing" por radiação.

É, portanto, de se esperar que a exposição dos cristais a

diferentes doses de neutrons (e de outras radiações que acompanham a fissão no reator) exerça influência perceptível na distribuição das espécies obtidas.

Desde logo, é possível que em virtude do "annealing" por radiação, a retenção dos cristais seja tanto maior quanto maior for o tempo de exposição no reator; contrariamente, a capacidade de "annealing" térmico dos sólidos seria diminuida com o aumento da dose de neutrons. Estas previsões foram confirmadas em muitos casos, tal como nos trabalhos de Vargas (80) com acetilacetonato de cobalto e de cromo.

Uma séria limitação que ocorre na maioria dos trabalhos concernentes a estas investigações, é que sòmente a retenção é acompanhada durante a variação da dose de neutrons.

No presente trabalho, acompanhamos a variação no comportamento de todas as espécies aniônicas, neutra e catiônica.

A primeira etapa, foi investigarmos o efeito da variação do tempo de irradiação (e como conseqüência, da dose de neutrons térmicos e raios gama) sobre a quantidade de retenção observada. Esta etapa teve como finalidade precípua, a verificação do tempo ideal de ativação.

Para tal, irradiamos o sólido $K_3Cr(CNS)_6.4H_2O$ com neutrons térmicos no reator em diversos tempos. Em seguida, utilizando o método de análise por cromatografia de troca aniônica por nós desenvolvido (Capítulo 5), procedemos a separação e identificação dos fragmentos formados.

Após a irradiação, cêrca de 15 a 30 mg do sólido* eram dis-

* Em verdade, a massa utilizada em cada experimento, era função do tempo de estocagem da amostra. Quanto maior este tempo, maior teria que ser a massa da amostra utilizada para obtermos uma atividade que permitisse segurança nos dados experimentais obtidos.

solvidas em aproximadamente 1 ml de água e parte desta solução era inserida na coluna para procedermos à análise.

As análises eram feitas em triplicata, e a quantidade relativa de cada espécie foi determinada a partir da atividade corrigida de cada fração, usando a expressão:

$$\% \text{ espécie } (1) = \frac{\text{cpm (corrida) (1) x 100}}{\Sigma \text{ cpm (corrigida)}}$$

onde: cpm = contagens por minuto

cpm corrigida = (cpm da amostra) - ("background").

Os valores apresentados neste capítulo, foram todos obtidos desta forma, e consistem na média aritmética de 3 medidas.

A tabela IX apresenta a distribuição relativa das espécies obtidas em função da dose de irradiação no reator. Estes dados foram lançados em um gráfico (figura 10) o qual nos permite uma melhor visualização e interpretação dos mesmos.

A análise da referida figura, leva-nos a admitir que após cerca de uma hora de irradiação, a distribuição das espécies determinadas experimentalmente não mais reflete efeitos do tempo de irradiação. As pequenas diferenças observadas por irradiação do sólido durante 30 e 60 minutos sugerem que deva ocorrer pequenas mudanças na distribuição (diminuição das espécies com menor número de ligantes e aumento daquelas com maior número) das espécies obtidas. Além do efeito dos nêutrons do reator, deve-se levar em conta a participação dos raios gama produzidos pela fissão, assim como efeitos térmicos causados dentro do tubo de irradiação, pois que, a mesma foi realizada a temperaturas acima da ambiente.

Estes fatos nos levaram a decidir sobre a escolha de um tempo superior a uma hora de ativação para nossos trabalhos subsequentes, pois então teremos pràticamente um "plateau" que eviden-

Tabela IX. Distribuição relativa (%) das espécies em função da dose de irradiação (tempo).

	Tempo de irradiação (min.)			
Espécie	30	60	120	240
$Cr(CNS)_6^{3-}$	1,7	1,2	1,7	1,9
$Cr(CNS)_5(H_2O)^{2-}$	27,6	29,3	30,3	30,6
$Cr(CNS)_4(H_2O)_2^{-}$	13,4	14,2	14,6	14,0
neutra + catiônicas	58,1	54,6	52,9	53,1

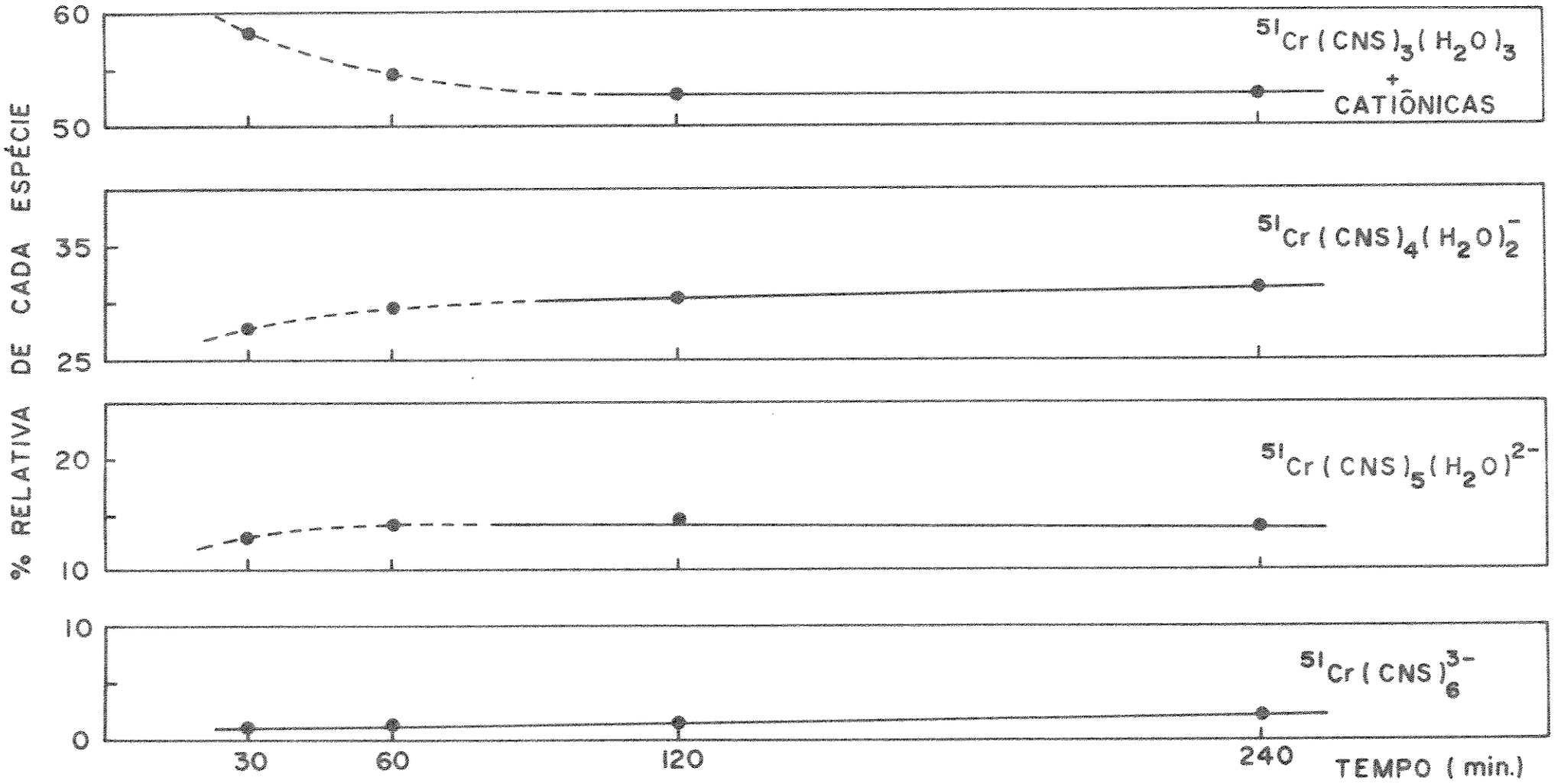


FIG. 10 INFLUÊNCIA DA DOSE DE IRRADIAÇÃO NA DISTRIBUIÇÃO DAS ESPÉCIES ANIÔNICAS OBTIDAS POR ATIVAÇÃO DO $K_3[Cr(CNS)_6].4H_2O$ COM NÊUTRONS TÉRMICOS.

cia boa estabilidade térmica nesta faixa.

A escolha recaiu sobre quatro horas, pelo fato de que neste caso, a atividade da amostra será tal que nos oferecerá maiores vantagens, do ponto de vista experimental, na contagem das radiações gama do ^{51}Cr, cuja meia vida é relativamente curta (veja capítulo 4).

Alem disso, após este tempo de ativação de 4 horas, as pequenas mudanças iniciais na distribuição das espécies já terão ocorrido, conforme é visto na figura 10.

II. DISTRIBUIÇÃO DAS ESPÉCIES FORMADAS

Afim de termos uma idéia da distribuição inicial das espécies obtidas após a ativação do sólido, e sem nenhum tratamento no laboratório, submetemos uma amostra irradiada por quatro horas ao nosso método de análise.

Neste caso, dissolviamos cêrca de 0,5 mg do sólido em aproximadamente 1 ml de água. Na determinação das espécies catiônicas e aniônicas, utilizamos o procedimento V.C. (Capítulo 5) sendo que a espécie neutra era determinada por diferença. Assim, por exemplo, quando eluiamos as espécies na coluna catiônica, a primeira porção eluida era uma mistura contendo as espécies aniônicas e neutra (figura 7). Quando a eluição das espécies era feita na coluna aniônica, a primeira porção eluida era uma mistura contendo as espécies catiônicas e neutra. Portanto, a diferença entre as misturas contendo as espécies catiônicas + neutra e as catiônicas (%), daria a percentagem da espécie neutra (esta diferença poderia ser realizada também entre a mistura das espécies

aniônicas + neutra e as aniônicas).

Para melhor elucidação deste procedimento, sugerimos consulta às figuras 5, 6 e 7 (opção C), assim como ao esquema abaixo, que exemplifica este procedimento na obtenção da percentagem da espécie neutra da tabela X.

COLUNA CATIÔNICA

- 1a. eluição: 77,8% (aniônicas + neutra)
- demais: 22,2% (catiônicas)

COLUNA ANIÔNICA

- 1a. eluição: 35,0% (catiônicas + neutra)
- demais: 65,0% (aniônicas)

Portanto:

aniônicas + neutra = 77,9% (coluna catiônica)

-aniônicas = 65,0% (coluna aniônica)

neutra = 12,9% (diferença)

Usando estes procedimentos, obtivemos a distribuição relativa (%) de todas as espécies observadas após a dissolução dos cristais irradiados, dados estes encontrados na Tabela X.

A referida tabela mostra-nos que o valor da retenção inicial para o $K_3Cr(CNS)_6.4H_2O$ irradiado é bastante baixo, principalmente se comparado com dados da literatura para outros compostos de cromo (33). Por outro lado, fica evidenciado que a quantidade relativa da espécie $Cr(CNS)_5(H_2O)^{2-}$ é bastante superior às outras, enquanto que a quantidade de $Cr(H_2O)_6^{3+}$ (espécie formada pela perda de todos os ligantes CNS) é, como a retenção, bastante pequena.

Então, nossa capacidade de observação de todas as espécies produzidas na dissolução mostra que além do fato da retenção ser tão baixa, a distribuição das espécies é mais favorecida no lado

aniônico (multi-ligantes) onde a proporção relativa das espécies com mais de três tiocianatos é superior a 76%.

Uma comparação entre as Tabelas IX e X mostra-nos um fato interessante, e de não fácil explicação: na Tabela IX, a percentagem relativa da espécie $Cr(CNS)_5(H_2O)^{2-}$ é igual a 30,6% para quatro horas de irradiação. Na Tabela X, para a mesma espécie, irradiada pelo mesmo tempo, o valor observado é de 50,2%.

Esta diferença pode ser atribuida a alguns fatos, pois que, as amostras foram enviadas para serem irradiadas em épocas diferentes (portanto têm "histórias" diferentes). Dentre estas tentativas de explicação deste fato, parece-nos que as mais lógicas são aquelas concernentes à própria irradiação (temperatura da irradiação, variação no fluxo de neutrons lentos e rápidos, variação na dose de raios γ do reator, etc...) ou a estocagem ("annealing" devido à armazenagem em temperaturas altas, transporte, etc...).

Após decidirmos utilizar o tempo de irradiação de quatro horas para todas as experiências de "annealing", continuamos a usar porções da mesma amostra irradiada com a qual construimos a Tabela X.

A decisão sobre isto baseou-se apenas no fato de ainda possuirmos armazenado uma quantidade apreciável desta amostra.

Ainda por observação da Tabela X, podemos verificar que todas as espécies foram encontradas após a dissolução do sólido ativado, com cargas variando de -3 até +3 (incluindo as intermediárias).

Tabela X. Distribuição relativa (%) das espécies formadas por irradiação do $K_3Cr(CNS)_6.4H_2O$ sólido (4 hrs, 100 kw).

Identidade das espécies	Composição relativa (%)
$Cr(CNS)_6^{3-}$	1,1
$Cr(CNS)_5(H_2O)^{2-}$	50,2
$Cr(CNS)_4(H_2O)_2^{-}$	12,8
$Cr(CNS)_3(H_2O)_3$	13,0
$Cr(CNS)_2(H_2O)_4^{+}$	8,9
$Cr(CNS)(H_2O)_5^{2+}$	4,4
$Cr(H_2O)_6^{3+}$	5,2

III. "ANNEALING ISOTÉRMICO"

Após decidido o tempo ideal de irradiação para nossas amostras, passamos então a experiências de "annealing" isotérmico, afim de decidirmos a influência do tempo de aquecimento sobre a distribuição relativa das espécies.

Para escolhermos a temperatura ideal para o tratamento térmico, analisamos o termograma da figura 4 (capítulo 4), o qual evidenciou que 100°C era uma temperatura favorável aos nossos experimentos pois pràticamente não se observa mudanças provocadas por efeitos térmicos ao redor desta temperatura.

O procedimento para a análise das amostras foi o discutido em II deste capítulo.

Os dados obtidos usando este procedimento estão sumarizados na tabela XI e foram utilizados na construção das isotermas das figuras 11 e 12.

A análise desses dados leva-nos à conclusão de que a 100°C, podemos observar dentro dos primeiros 30 minutos de "annealing" as reações mais rápidas, ao passo que, após uma hora de aquecimento as reações de "annealing" já terão se completado (estaremos no "plateau" da curva). Em temperaturas superiores a 100°C, as reações serão mais rápidas.

IV. "ANNEALING" ISÓCRONO

Afim de estudarmos o efeito da temperatura na distribuição relativa das espécies, fizemos uma série de experimentos de "annealing" a um tempo fixo (uma hora), variando a temperatura de aquecimento ("Annealing" Isócrono). O tempo de uma hora foi escolhido a partir dos dados do "Annealing Isotérmico", conforme III

Tabela XI. "Annealing" Isotérmico (100°C) do $K_3Cr(CNS)_6.4H_2O$ irradiado: distribuição relativa (%) das espécies.
Tempo de irradiação: 4 hr.

Espécie	Temperatura de aquecimento (min)					
	0	15	30	60	120	240
$Cr(H_2O)_6^{3+}$	5,2	2,8	2,9	2,4	2,4	2,5
$Cr(CNS)(H_2O)_5^{2+}$	4,4	3,7	3,0	3,1	2,9	2,2
$Cr(CNS)_2(H_2O)_4^{+}$	8,9	3,9	3,8	3,9	3,9	4,5
$Cr(CNS)_3(H_2O)_3$	13,0	6,1	6,8	7,7	9,9	10,9
$Cr(CNS)_4(H_2O)_2^{-}$	12,8	23,0	23,8	24,8	22,3	23,9
$Cr(CNS)_5(H_2O)^{2-}$	50,2	52,7	51,7	49,8	50,5	49,7
$Cr(CNS)_6^{3-}$ (retenção)	1,0	6,3	6,5	6,2	6,7	5,1

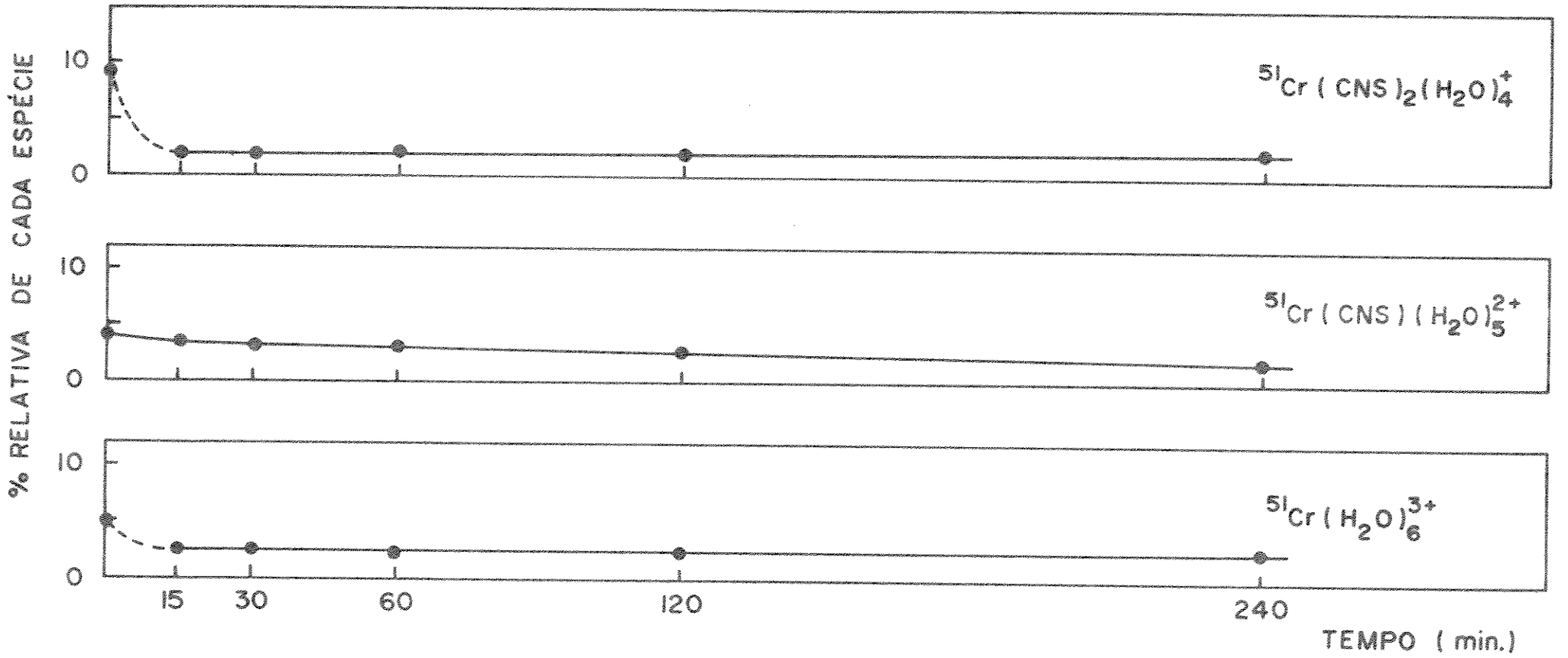


FIG. 11 "ANNEALING" ISOTÉRMICO (100°C) DO $K_3[Cr(CNS)_6] \cdot 4H_2O$ IRRADIADO: DISTRIBUIÇÃO RELATIVA DAS ESPÉCIES CATIÔNICAS.

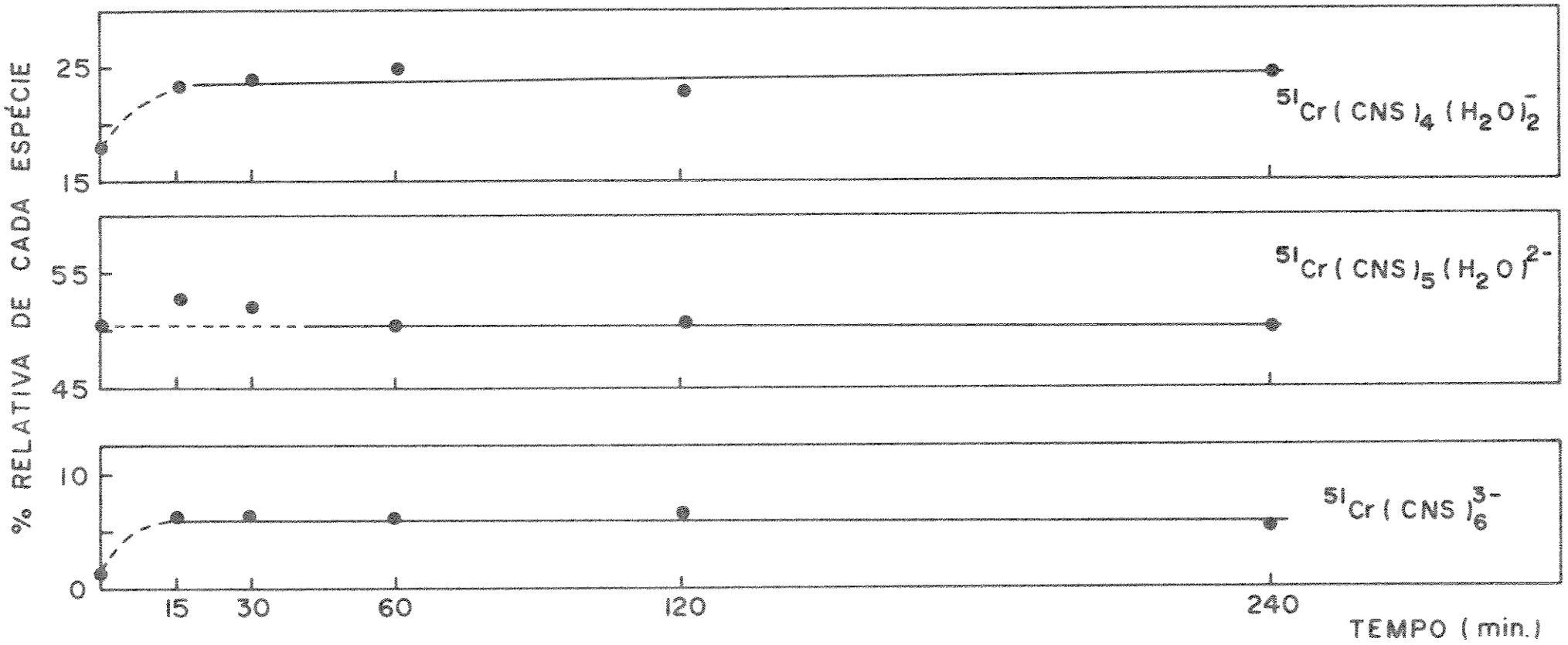


FIG. 12 "ANNEALING" ISOTÉRMICO (100 °C) DO $K_3[Cr(CNS)_6].4H_2O$ IRRADIADO : DISTRIBUIÇÃO RELATIVA DAS ESPÉCIES ANIÔNICAS.

deste capítulo.

Para o estudo do "Annealing" Isócrono, fizemos uma observação da evolução de cada espécie em cada temperatura, afim de termos uma idéia global do comportamento de todas elas, e não apenas da retenção.

Os dados obtidos estão sumarizados na Tabela XII com os quais construimos as figuras 13, 14 e 15 para uma melhor interpretação dos mesmos.

Observamos que a 250°C, a decomposição da amostra era visível, havendo inclusive modificação na côr da mesma. Esta observação é consistente com os dados da Termogravimetria (figura 4), assim como com os inclusos na tabela XII, onde os pontos correspondentes ao aquecimento em 250°C mostram-se completamente em desacôrdo com a tendência geral no comportamento das espécies.

Ainda com referência à citada tabela (e às figuras 13, 14 e 15), observamos que o comportamento geral das espécies quanto ao "Annealing" Isócrono numa faixa de temperatura variando desde a do reator até 200°C foi:

$Cr(H_2O)_6^{3+}$ → acentuada diminuição

$Cr(CNS)(H_2O)_5^{2+}$ → pequena diminuição

$Cr(CNS)_2(H_2O)_4^{+}$ → pequena diminuição

$Cr(CNS)_3(H_2O)_3$ → acentuada diminuição

$Cr(CNS)_4(H_2O)_2^{-}$ → acentuada diminuição

$Cr(CNS)_5(H_2O)^{2-}$ → acentuado aumento

$Cr(CNS)_6^{3-}$ → pequeno aumento.

A análise das curvas ainda sugerem que as reações de "annealing" de cada espécie devem se processar em pelo menos duas etapas, isto é, a cinética de reformação de cada fragmento não é singular.

Tabela XII. "Annealing" Isócrono (1 hr) do $K_3Cr(CNS)_6.4H_2O$ irradiado: distribuição relativa (%) das espécies.
Tempo de irradiação: 4 hr.

Espécie	Temperatura de aquecimento (°C)						
	sen Δ	70	100	122	150	200	250*
$Cr(H_2O)_6^{3+}$	5,2	5,5	2,5	1,2	0,9	0,8	1,5
$Cr(CNS)(H_2O)_5^{2+}$	4,4	4,4	2,6	1,6	1,2	0,9	5,5
$Cr(CNS)_2(H_2O)_4^{+}$	8,9	6,3	6,0	2,5	1,8	1,2	3,5
$Cr(CNS)_3(H_2O)_3$	13,0	13,3	10,7	12,6	1,2	0	34,2
$Cr(CNS)_4(H_2O)_2^{-}$	12,8	11,2	8,5	7,1	1,8	1,5	18,6
$Cr(CNS)_5(H_2O)^{2-}$	50,2	51,9	63,7	67,1	84,5	92,7	28,8
$Cr(CNS)_6^{3-}$ (retenção)	1,0	4,3	3,4	3,4	7,3	3,2	4,7

* A 250°C a decomposição da amostra era visível.

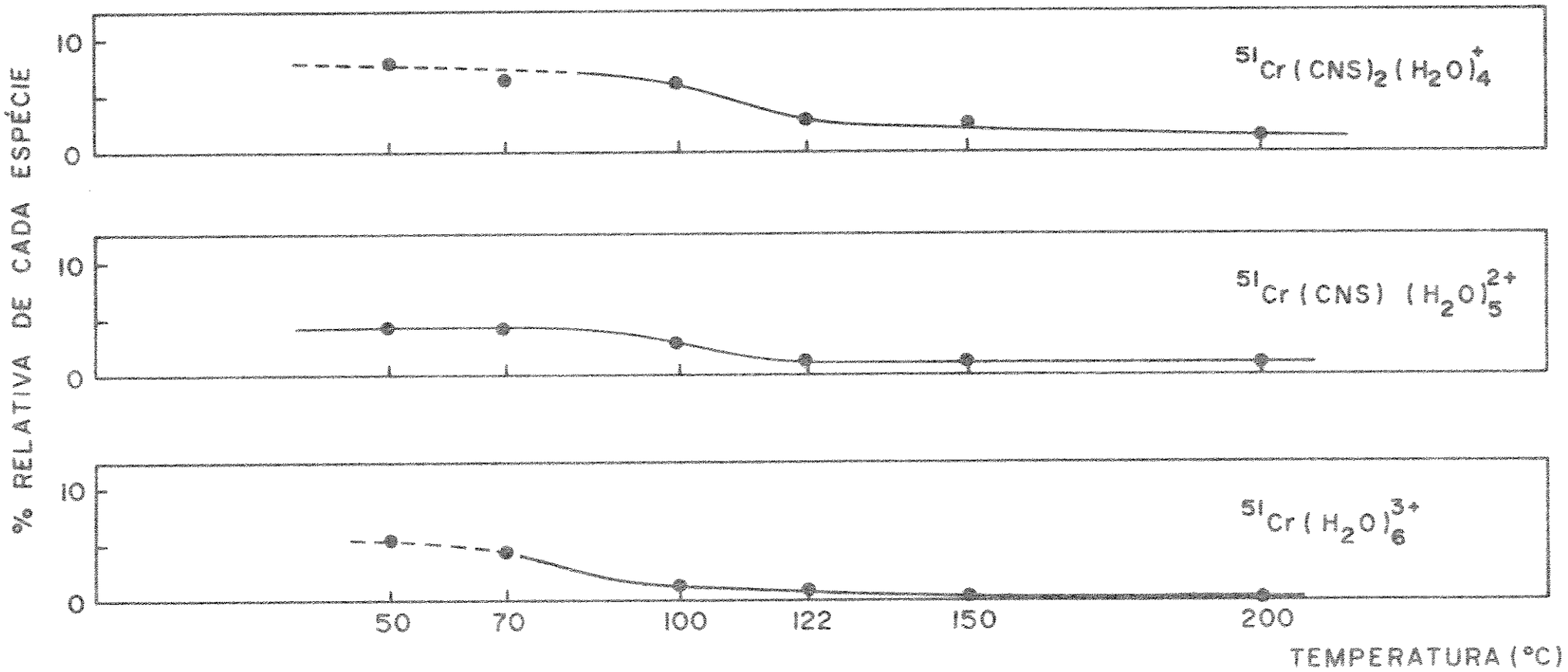


FIG. 13 "ANNEALING" ISÓCRONO (1 hr) DO $K_3[Cr(CNS)_6].4H_2O$ IRRADIADO: DISTRIBUIÇÃO RELATIVA DAS ESPÉCIES CATIÔNICAS.

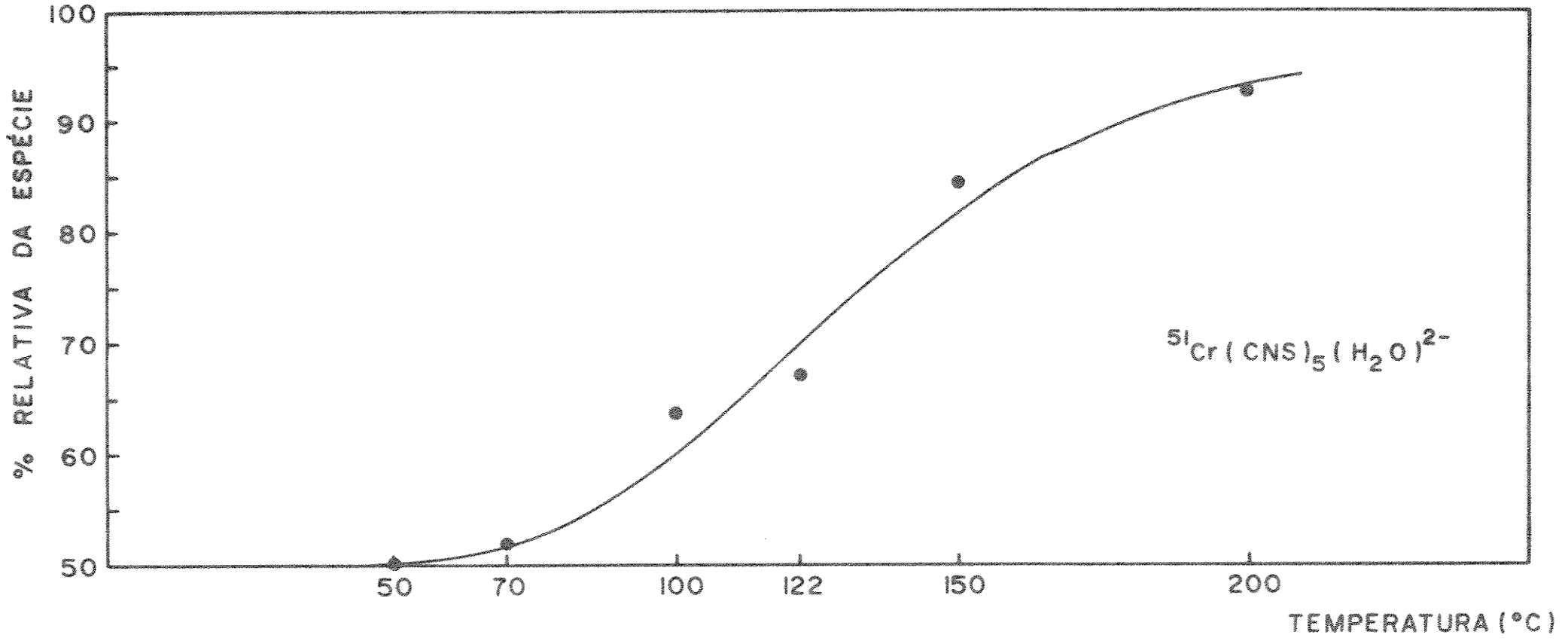


FIG. 14 "ANNEALING" ISÓCRONO (1hr) DO $K_3[Cr(CNS)_6].4H_2O$ IRRADIADO: DISTRIBUIÇÃO RELATIVA DA ESPÉCIE $Cr(CNS)_5(H_2O)^{2-}$.

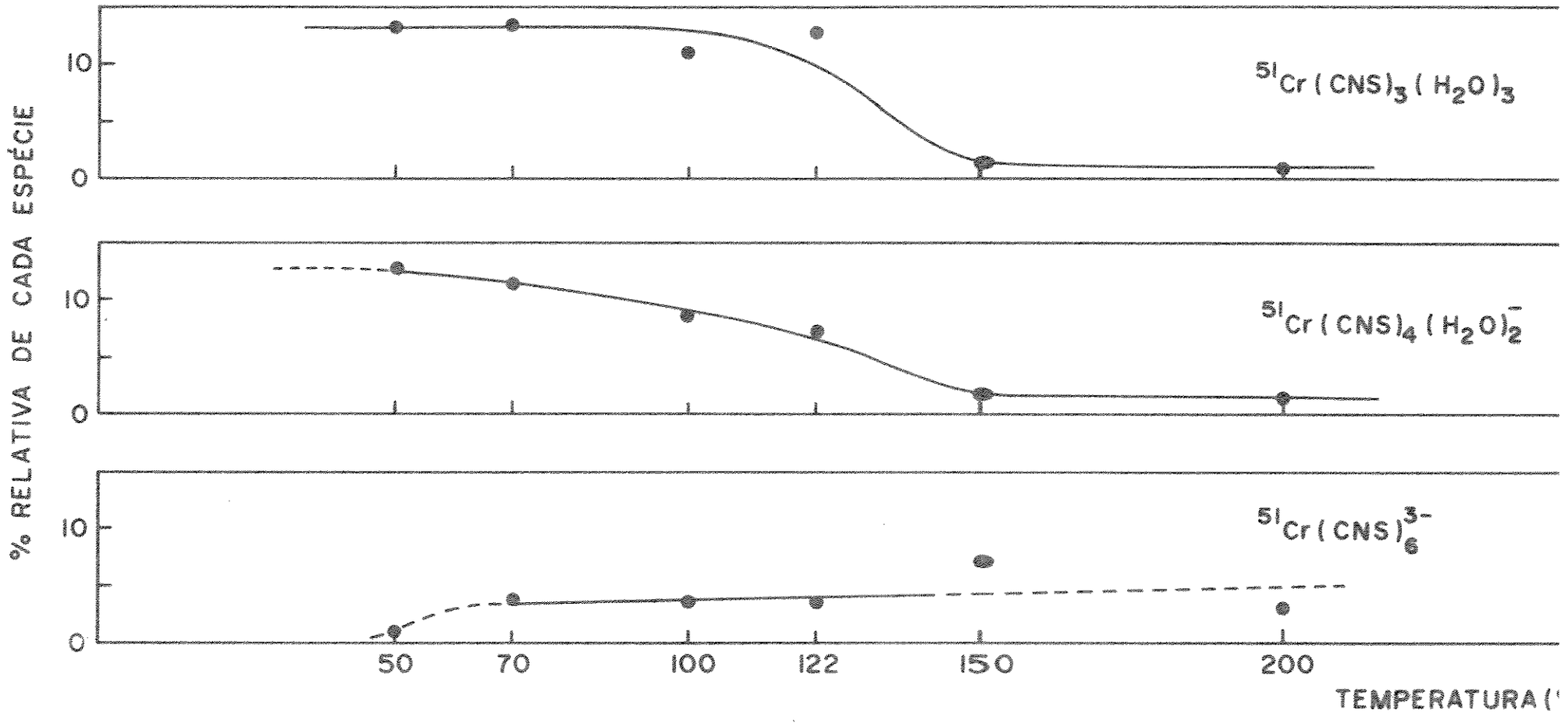


FIG. 15 "ANNEALING" ISÓCRONO (1hr) DO $K_3[Cr(CNS)_6]\,4H_2O$ IRRADIADO: DISTRIBUIÇÃO RELATIVA DEMAIS ESPÉCIES ANIÔNICAS E NEUTRA.

V. DISCUSSÕES

A retenção inicial do $K_3Cr(CNS)_6.4H_2O$ determinada à temperatura ambiente após 4 horas de irradiação na mesa giratória, é acentuadamente baixa (pouco superior a 1% conforme a tabela X), sendo que a espécie observada em maior proporção foi o fragmento $Cr(CNS)_5(H_2O)^{2-}$. Foi possível observarmos ainda (Tabela IX) que o valor da retenção inicial é pràticamente insensível à dose de irradiação recebida, e que esta quase ausência do efeito da dose é também verificada para as demais espécies aniônicas obtidas após a dissolução do sólido irradiado (figura 10). Uma análise da tabela IX, mostra-nos que a retenção após 30 minutos de irradiação é igual a 1,7%, enquanto que após 240 minutos (4 horas) de ativação, o valor encontrado foi 1,9%.

Considerando os êrros experimentais implicados na manipulação da amostra (precisão do método de análise, acuracidade nas contagens, etc...) acreditamos não ser possível atribuirmos esta pequena variação a uma mudança na produção relativa da espécie $Cr(CNS)_6^{3-}$, causada pelo tempo de irradiação.

Resultados similares a este foram encontrados em vários outros sistemas, tais como no Tris N-Benzoil N-Fenil Hidroxilaminato de Cromo (III), investigado por Schor (144). Neste trabalho, o tempo de irradiação foi variado entre 30 minutos e 600 minutos, e a retenção observada foi a mesma, dentro dos êrros experimentais permitidos (5,3% no primeiro caso e 5,2% no último). Neste sistema, apenas a variação na retenção foi estudada, o que demonstrou total inexistência do efeito da dose de irradiação.

Isto nos leva a crêr que, para o $K_3Cr(CNS)_6.4H_2O$, não deva ocorrer "annealing" por radiação no reator durante a ativação, pois apenas um pequeno efeito foi observado nos primeiros 30 mi-

nutos. Como margem de segurança, e conveniência para as contagens, escolhemos 4 horas como o tempo ideal de irradiação.

Considerando, porém, o fato de que as irradiações foram efetuadas na temperatura "ambiente", não fica excluida a possibilidade da ocorrência de "annealing" térmico no reator.

Levando esta possibilidade em conta, seria de se esperar que se a ativação ocorresse a temperaturas baixas, o valor da retenção diminuiria ainda mais, manifestando-se apenas a contribuição nuclear, isto é, seria pràticamente nula.

Porém, como afirmamos no capítulo 1, a determinação deste valor é dificil e envolve uma série de dados ainda não bem determinados. Por outro lado, Mathieu (64) efetuou cálculos aproximados que o permitiram tentar explicar baixos valores da retenção inicial de alguns compostos como o cis e trans trifluoracetilacetonato de cromo (1%), o cis e trans benzoilacetilacetonato de cromo (1%) e o acetilacetonato de cromo (2,5%).

Segundo seus cálculos, cêrca de 62% dos átomos de recuo possuem uma energia de 630 eV, enquanto que apenas 3,3% possuem uma energia de 14 eV. Levando em conta que as energias de deslocamentos em sólido oscilam entre 10 e 25 eV (veja capítulo 1), aproximadamente 3% das moléculas permaneceriam "inalteradas" (retenção).

A análise das isotermas das figuras 11 e 12, realizadas a 100°C (temperatura ideal para nosso sistema), evidencia claramente que o tempo de aquecimento nesta temperatura não produz modificações significativas na distribuição relativa das espécies. Apenas um pequeno efeito é observado durante os primeiros minutos de aquecimento, onde uma rápida modificação nesta distribuição é observada, enquanto que após uma hora as reações de "annealing", já terão sido completadas.

Vale a pena salientarmos, para efeitos comparativos, que resultados idênticos a estes foram obtidos por Marques Netto (142) em estudos com o Selenato de Triglicina. As isotermas, construídas a partir dos fragmentos separados após a análise do sólido irradiado, mostraram que após 30 minutos de aquecimento em 77°C a distribuição das espécies de recuo (Se VI, Se IV, $S\overset{o}{e}$) é essencialmente a mesma. Os estudos neste sistema, demonstraram que o TGSe prãticamente não é susceptível ao "annealing" térmico.

As observações feitas em nosso sistema da quase ausência do "annealing" térmico (figuras 11 e 12), estão em boa concordância com a ausência do efeito do tempo de irradiação (Tabela IX, figura 10).

Portanto, temos fortes evidências da não ocorrência (na temperatura e tempo de irradiação estudados em nossos experimentos) de "annealing" - quer seja térmico ou por radiação - durante a ativação.

Isto nos leva a crer que a baixa retenção observada para o composto em estudo, deve-se exclusivamente a fatores nucleares (se bem que os cálculos comprovatórios desta assertiva sejam difíceis de serem feitos, conforme discutimos anteriormente).

Resultados interessantes são constatados quando examinamos as curvas de "annealing" isócrono obtidas em temperaturas superiores àquelas utilizadas nas irradiações das nossas amostras (figuras 13 a 15). Estes resultados evidenciam que algumas espécies têm sua distribuição relativa bastante aumentada, enquanto que outras a têm diminuida. Este comportamento leva-nos a admitir que as espécies sofrem reações de recombinação dando origem à nova distribuição das mesmas (ou seja, o "annealing" ocorre em etapas).

É importante, na interpretação dos nossos dados, fazermos comparação com sistemas octaédricos similares ao nosso.

Os resultados obtidos por Harbottle (61) através da análise por eletroforese dos produtos obtidos da irradiação do $K_3Co(CN)_6$, indicaram que entre o íon Co^{3+} e a retenção $Co(CN)_6^{3-}$, várias espécies intermediárias podem existir.

Também nos estudos deste sistema, ficou evidenciado o importante papel da espécie contendo ainda os 5 ligantes originais, ou seja, $Co(CN)_5^{2-}$. Resultados similares foram observados por Zuber (65) com o sistema tris-etileno diamina de cobalto (III).

Os dados obtidos por Harbottle (61) sobre os cristais que sofreram "annealing" mostram que o aumento da espécie $Co(CN)_6^{3-}$ durante o tratamento, não é acompanhado por uma equivalente diminuição no $Co(CN)_5^{2-}$.

Propõe então o seguinte mecanismo, para interpretar as observações realizadas no "annealing" térmico:

(1) $Co(CN)_4^- + CN^- \rightarrow Co(CN)_5^{2-}$

(2) $Co(CN)_5^{2-} + CN^- \rightarrow Co(CN)_6^{3-}$ (Retenção)

ou seja, um mecanismo em etapas.

Outro sistema onde resultados similares foram observados foi em Hexahalo Complexos de Re (IV) e Rh (III) estudados pelo grupo de Jülich (101, 106).

Neste caso, a ativação ocorreu no halogenio ligante, e o grupo propôs que o mecanismo da reação envolvia básicamente as etapas:

- formação da vacância do ligante

$$|ReX_6|^{2-} \rightleftharpoons |ReX_5\square|^- + X^-$$

- migração da vacância do ligante

$$|ReX_6|^{2-} + |Re'X_5| \rightleftharpoons |ReX_5\square|^{-} + |Re'X_6|^{2-}$$

- substituição nucleofílica pelo radiohaleto

$$|ReX_5\square|^{-} + {}^{*}X^{-} \rightarrow |ReX_5{}^{*}X|^{2-}$$

onde ${}^{*}X$ representa o haleto radioativo.

Este mecanismo foi apoiado por recentes estudos ópticos e dielétricos sobre os Hexahalorenatos.

Rössler e colaboradores (145, 146) propõem em estudos detalhados desses complexos, que a participação das espécies deficientes de um ligante tem importância fundamental no mecanismo dessas reações. Em trabalhos mais recentes (147, 148, 149), Rössler tem procurado comprovar a estabilidade da espécie $|ReX_5|^{-}$, no sólido, através de estudos do espectro de absorção a baixas temperaturas.

Outro fato que merece atenção em nosso trabalho, é a forma das curvas de "annealing" isócrono (figuras 13 a 15). Apesar da incerteza quanto ao número de estágios que envolve a recombinação de cada fragmento de recuo, tudo indica que a mesma ocorria em pelo menos duas partes, pois pelo menos, dois patamares são verificados para cada espécie.

Este tipo de comportamento é extensamente citado na literatura, havendo inclusive estudos teóricos sugerindo que os vários estágios consistem numa distribuição discreta e não contínua da energia (108, 150).

Estudos realizados por Lazzarini e Lazzarini (151-156) com complexos duplos de cobalto têm mostrado que as reações dos sítios de recuo durante "annealing" isócrono se fazem em estágios.

Muitos outros autores têm verificado este tipo de comporta-

mento como por exemplo Tissier (157) em estudos com Tropolonato de Hafnio e Duplatre com Selenatos Alcalinos (90, 125, 158, 159).

Em nosso sistema, uma possível interpretação para o fato de que todos os fragmentos sofrem reações similares, e que as curvas complexas estariam representando reações diretas entre os fragmentos de recuo e os ligantes perdidos.

Esta explicação, estaria em acôrdo com o comportamento, durante o "annealing" dos vários fragmentos obtidos, assim como explicaria o baixo valor no aumento da retenção com o "annealing" para obtermos a retenção, seria necessária a reformação das seis ligações Cr-CNS, sendo portanto mais provável a obtenção das espécies intermediárias com menor número de ligantes.

Se levarmos esta idéia em conta, verificaremos que ela explica ainda outros dados experimentais obtidos, tais como o fato de que mais de 50% da atividade obtida, sem nenhum tratamento, está na forma $Cr(CNS)_5(H_2O)^{2-}$.

Admitindo este modêlo, este fato seria explicado pelo fato de que os danos produzidos pela ativação são pequenos, conseguindo na maior parte dos casos, retirar apenas um ligante do complexo original.

VI. MECANISMO SUGERIDO

Baseando-se apenas nos dados coletados neste trabalho, torna-se difícil uma conclusão quanto ao provável mecanismo das reações do átomo de recuo no sistema $K_3Cr(CNS)_6.4H_2O$.

Porém, analisando as curvas de "annealing" obtidas, sugerimos que o mecanismo deva ocorrer em várias etapas.

A inexistência de dados na literatura sobre os efeitos quí-

micos das transformações nucleares neste sistema, cerceou em muito nossas possibilidades para atribuição de um mecanismo, sendo que para tal será imprescindível algumas experiências adicionais, tais como:

a) Obtenção de mais pontos para as curvas de "annealing", afim de que seu formato seja melhor evidenciado.

b) Obtenção de curvas de "annealing" por radiação γ (por exemplo, de uma fonte de cobalto-60), para termos melhor conhecimento da sua influência durante a irradiação (radiólise).

c) Irradiação do composto a baixas temperaturas, para verificar se existe algum "annealing" térmico até cêrca de $50^{o}C$.

d) Estudo das curvas de "annealing" por transferência (capítulo 1) do complexo dopado com $^{51}Cr(H_2O)_6^{3+}$, para elucidação da contribuição desta etapa no mecanismo da reação.

e) Obtenção de dados analíticos por outros métodos como eletroforese de alta voltagem para comprovação da acuracidade do método analítico utilizado nestes experimentos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

(1) SZILARD, L. and T. A. CHALMERS, Nature 134 (1934) 462.

(2) AMALDI, E., O. d'AGOSTINO, E. FERMI, B. PONTECORVO, F. RASETTI and E. SEGRÉ, Proc. Roy. Soc. (London) A149 (1935) 522.

(3) LEA, D., Nature 133 (1934) 24.

(4) VARGAS, J. I., "The Chemical Consequences of Thermal Neutron Capture in Solids" - Trabalho de Revisão apresentado no Simpósio Internacional sobre a Utilização de Reatores de Pesquisa, S. Paulo, Novembro de 1963 (Publicação I.P.R. nº 43 - Belo Horizonte).

(5) APERS, D. J., F. G. DEJEHET, B. S. Van OUTRYVE D'YDEWALLE, P. C. CAPRON, Radiochimica Acta 1 (1963) 193.

(6) MADDOCK, A. G., and J. I. VARGAS, Trans. Faraday Soc. 57 (1961) 992 and I.A.E.A. Conference on Chemical Effects of Nuclear Transformations, Prague, 1960 (STI/PUB. 34, Vienna, 1961) pg. 375 CENT/70.

(7) APERS, D. J. and A. G. MADDOCK, Trans. Faraday Soc. 56 (1960) 498.

(8) GREEN, J. H. and A. G. MADDOCK, Nature 164 (1949) 788.

(9) WILLIAMS, R. R. - J. Phys. and Colloid Chem. 52 (1948) 603.

(10) MADDOCK, A. G., F. E. TRELOAR and J. I. VARGAS, Trans. Faraday Soc. 59 (1963) 484.

(11) MADDOCK, A. G. and J. I. VARGAS, Nature 184 (1959) 1932.

(12) ANDERSEN, T. and A. G. MADDOCK, Trans. Faraday Soc. 59 (1963) 1641.

(13) STÖCKLIN, G., "Chimie des Atomes Chauds", Masson et Cie Editeurs, Paris (1972).

(14) MADDOCK, A. G., "The Chemical Effects of Nuclear Transformations in Solids", MTP Int. Rev. Sci., Radiochemistry, Inorg.

Chem. Ser. 2, 8, Butterworths, London (1975) pg. 273.

(15) NATH, A., "Hot Atom Chemistry of d-Block Elements", Specialist Periodical Reports, Radiochemistry, Vol. 2, The Chemical Society, London (1975) pg. 74.

(16) NEWTON, G. W. A., "Chemical Effects of Nuclear Transformations", Specialist Periodical Reports, Radiochemistry, vol. 1, The Chemical Society, London (1972) pg. 1.

(17) KAVATHECAR, B. J., M. P. SAHAKARI and H. J. MUKHEDKAR, J. Univ. Poona, Sci. Tech. 48 (1976) 257.

(18) LIBBY, W. F., J. Am. Chem. Soc. 69 (1947) 2523.

(19) SEGRE, E., "Nuclei and Particles", An Introduction to Nuclear and Subnuclear Physics, W. A. Benjamin, Inc., New York (1971).

(20) SCHWEILER, H. C., Chemical Effects of Nuclear Transformations Proceedings of I.A.E.A. Symposium, Prague (1960) vol. 1, pg. 63.

(21) SUESS, H. Z., Z. Elektrahem. 45 (1939) 647

(22) SUESS, H. Z., Z. Physik. Chem. 345 (1940) 297.

(23) COBBLE, J. and G. BOYD, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952) 1282.

(24) MC CALLUM, K. J. and A. G. MADDOCK, Trans. Faraday Soc. 49 (1953) 1150.

(25) O'CONNOR, D., Acta Physica Polonica 17 (1958) 273.

(26) CAMPBELL, I. G., Report nº 9/V, Institute of Nuclear Research, Polish Academy of Sciences (1958).

(27) CHANDRASEKHAR, S., Rev. Modern Phys. 15 (1943) 1.

(28) GORDUS, A. A. and C. H. HSIUNG, J. Chem. Phys. 36 (1962) 954.

(29) WEXLER, S. in "Actions Chimiques et Biologiques des Radiations", Ed. M. Haissinsky Masson et Cie. Editeurs, (Paris), vol. 8, cap. III, (1965) pg. 105.

(30) HERR, W., Z. Elektrochemie, 56 (1952) 911.

(31) SNELL, A. H. and F. PLEASONTON, J. Phys. Chem. 62 (1958) 1377.

(32) STAMOULI, M. I., "Effect of Radioative Neutron Capture in Chromates", Thesis, University College, Cambridge University (1971).

(33) COLLINS, C. H. and K. E. COLLINS, "The Hot Atom Chemistry of Crystalline Chromates" - a ser publicado.

(34) LIBBY, W. F., Science 93 (1941) 283.

(35) FRIEDMAN, L. and W. F. LIBBY, J. Chem. Phys. 17 (1949) 647.

(36) FOX, M. S. and W. F. LIBBY, J. Chem. Phys. 20 (1952) 487.

(37) ROWLAND, F. S. and W. F. LIBBY, J. Chem. Phys. 21 (1953) 1495.

(38) MAC KAY, C. F. and W. F. LIBBY, J. Am. Chem. Soc. 79 (1957) 6366.

(39) MILLER, J. M., J. W. GRYDER and R. W. DODSON, J. Chem. Phys. 18 (1950) 579.

(40) MILLER, J. M. and R. W. DODSON, J. Chem. Phys. 18 (1950) 865.

(41) RICHARDSON, A. E. and R. WOLFGANG, J. Am. Chem. Soc. 92 (1970) 3480.

(42) GOLDHABER, S., R. CHIANG and J. E. WILLARD, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952) 1461.

(43) CAPRON, P. C. and Y. OSHIMA, J. Chem. Phys. 20 (1952) 1403.

(44) APERS, D. J. and P. C. CAPRON, J. Inorg. Nucl. Chem. 4 (1956) 219.

(45) SCHULER, R. H., J. Chem. Phys. 22 (1954) 2026.

(46) MC CAULEY, C. E., G. J. HILSDORF, P. R. GEISSLER and R. H. SCHULER, J. Am. Chem. Soc. 78 (1956) 3246.

(47) WILLARD, J. E., Annual Rev. Nucl. Sci. 3 (1953) 193.

(48) GOLDHABER, S. and J. E. WILLARD, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952) 318.

(49) LEVEY, G. and J. E. WILLARD, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952) 6161.

(50) d'AGOSTINO, O., Gazz. Chim. Ital. 65 (1935) 1071.

(51) LIBBY, W. F., J. Am. Chem. Soc. 62 (1940) 1930.

(52) APERS, D. J. and G. HARBOTTLE, Radiochim. Acta 1 (1963) 188.

(53) GOGNEAU, M. A., D. J. APERS and P. C. CAPRON, Radiochim. Acta 10 (1968) 170.

(54) GOGNEAU, M. A., T. G. LADRIELLE, D. J. APERS and P. C. CAPRON, Radiochim. Acta 18 (1972) 61.

(55) MULLER, H. and E. BRODA, Monatsch. Chem. 82 (1951) 48.

(56) ATEN, A. H. H., H. v. d. STRAATEN and P. C. RIESBOS, Science, 115 (1952) 267.

(57) FISKELL, J. G. A., W. A. DELONG and W. F. OLIVER, Can. J. Chem., 30 (1952) 9.

(58) GREEN, J. H., G. HARBOTTLE and A. G. MADDOCK., Trans. Faraday Soc. 49 (1953) 1413.

(59) MADDOCK, A. G. and M. M. de MAINE, Can. J. Chem. 34 (1956) 275.

(60) BOYD, G. E. and Q. V. LARSON, J. Am. Chem. Soc. 90 (1968) 254.

(61) HARBOTTLE, G. and H. RAUSCHER, J. Inorg. Nucl. Chem. 4 (1957) 155.

(62) HARBOTTLE, G. and N. SUTIN, J. Phys. Chem. 62 (1958) 1344.

(63) SEITZ, F. and J. S. KOEHLER, "Solid States Physics" - F. Seitz and B. Turnbull Editors, Academic Press, New York, vol. II (1956) pg. 305.

(64) MATHIEU, J. P. "Contribution à la Chimie de Recul du Chrome

dans Quelques Complexes Solides β-dicẽtoniques", Thẽse, Grenoble, Univ. Grenoble (1969).

(65) ZUBER, A. V., "Chemical Effects of Neutron Capture in some Cobaltic Hexamines", Thesis, Columbia University (1954).

(66) BONTE, J. B. and D. S. MARTIN, J. Inorg. Nucl. Chem. 39 (1977) 1481.

(67) MULLER, H., Chemical Effects of Nuclear Transformations , Proc. Symp. Vienna, Dec. 1964, Publ. I.A.E.A. vol. II, pg. 359 (1965).

(68) MULLER, H., Angew. Chem. Internat. Ed. Engl. 6 (1967) 133.

(69) GIBSON, J. B., A. N. GOLAND, M. MILGRAN and G. H. VINEYARD, Phys. Rev. 120 (1960 (1229.

(70) SILSBEE, R. H., J. Appl. Physics 28 (1957) 1246.

(71) LEIBFRIED, G., J. Appl. Physics 30 (1959) 1388.

(72) ANDERSEN, T., "Experimental Investigations of Chemical Effects Associated with Nuclear Transformations in some Inorganic Solids", These, Denmark University of Aarhus (1968).

(73) GETOFF, N., Nature 199 (1963) 593.

(74) WILLIAMS, R. R., J. Phys. and Colloid. Chem. 52 (1948) 603.

(75) BOYD, G. E., J. W. COBBE and S. WEXLER, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952) 237.

(76) MADDOCK, A. G., F. E. TRELOAR and J. I. VARGAS, Trans. Faraday Soc. 59 (1963) 924.

(77) MADDOCK, A. G., Introductory Lecture, I.A.E.A. Conference on the Chemical Effects of Nuclear Transformations, Prague, 1960.

(78) VARGAS, J. I., "The Annealing Reaction of Irradiated Chromates", Thesis, Cambridge University (1959).

(79) MACHADO, J. C., R. M. MACHADO and J. I. VARGAS, Chemical Effects of Nuclear Transformations, I.A.E.A. (Vienna) 2 (1965) 195.

(80) VARGAS, J. I., "Contribuição ao Estudo das Consequências Físico-Químicas da Captura Radiativa de Neutrons Térmicos nos Sólidos" - Tese de Livre Docência, UFMG, Minas Gerais (1964).

(81) MADDOCK, A. G. and M. M. de MAINE, Can. J. Chem. 34 (1956) 275.

(82) de MAINE, M. M., A. G. MADDOCK and K. TAŪBOL, Faraday Soc. Disc. 23 (1957) 211.

(83) ANDERSEN, T. and A. G. MADDOCK, Trans. Farad. Soc. 59 (1963) 2362.

(84) COLLINS, C. H., K. E. COLLINS, Y. F. GHOOS and D. J. APERS, Radiochimica Acta 4 (1965) 211.

(85) SHANKAR, J. K. S. VENKATESWARLU and A. NATH, Chemical Effects of Nuclear Transformations, I.A.E.A. (Vienna) 29 (1967) 2102.

(86) COSTEA, T. and G. PODEANU, J. Inorg. Nucl. Chem. 29 (1967) 2102.

(87) COSTEA, T. and G. PODEANU, Radiochim. Acta 10 (1968) 53.

(88) COSTEA, T., I. NEGOESCU and G. PODEANU, Radiochim. Acta 14 (1970) 87.

(89) COSTEA, T., I. NEGOESCU and G. PODEANU, Radiochim. Acta 12 (1969) 1969.

(90) DUPLATRE, G. "Conséquences Chimiques de la Capture Radiative des Neutrons Sur le Séléniate de Potassium", Thèse, Universite de Grenoble (1969).

(91) AL-SIDDIQUE, F. R. and A. G. MADDOCK, J. Inorg. Nucl. Chem.

34 (1972) 3007.

(92) JESUS FILHO, M. F., "Estudo da Influência de Impurezas nas Consequências Físico-Químicas da Captura de Neutrons Térmicos no Selenato de Potássio", Tese, ICEX, UFMG (1975).

(93) BELLIDO, A. V. and D. R. WILES, Radiochim. Acta 12 (1969) 94.

(94) APERS, D. J., K. E. COLLINS, C. H. COLLINS, Y. F. GHOOS and P. C. CAPRON, Radiochim. Acta 3 (1964) 18.

(95) NATH, A., S. KHORANA, P. K. MATHUR and S. SARUP, Ind. J. Chem. 4 (1966) 51.

(96) NATH, A., K. A. RAO and V. G. THOMAS, Ind. J. Chem. 2 (1964) 331.

(97) NATH, A., K. A. RAO and V. G. THOMAS, Radiochim. Acta 3 (1964) 134.

(98) MACHADO, R. M., "Contribution à L'étude des Conséquences Chimiques de la Réaction (n,γ) dans le tri-acétylacetonate de cobalt (III)". Thèse, Université de Grenoble (1969).

(99) COLLINS, K. E., Chemical Effects of Nuclear Transformations, I.A.E.A. (Vienna) 1 (1965) 421.

(100) COSTEA, T., "Influence des Défauts Cristallins sur la Réactivité Chimique des Atomes de Recul dans des Composes Oxigénés du Chrome", Thèse, Université D'Orsay, France (1968).

(101) BELL, R., K. RÖSSLER, G. STÖCKLIN and S. R. UPADHYAY, "Ligand Recoil and Solid State Exchange Reactions in Hexa-halo-Complexes of Re(IV) and Rh(III)"; Kernforschungsanlage Jülich, Jül - 625-RC, Jülich (1969).

(102) KAUCIČ, S. and VLATKOVIČ, M., Croat. Chem. Acta. 35, (1963) 305.

(103) COLLINS, C. H., K. E. COLLINS, Y. E. GHOOS and D. J. APERS, RADIOCHIM. Acta 4 (1965) 211.

(104) MAHIEU, B., D. J. APERS and P. C. CAPRON, Radiochim. Acta 16 (1971) 100.

(105) COLLINS, C. H., R. E. ACKERHALT and K. E. COLLINS, Radiochim. Acta 17 (1972) 73.

(106) BELL, R., K. RÖSSLER, G. STÖCKLIN and S. R. UPADHYAY, J. Inorg. Nucl. Chem., 34 (1972) 461.

(107) KHORANA S. and D. R. WILES, J. Inorg. Nucl. Chem., 33 (1971) 1589.

(108) MADDOCK, A. G., "Chemical Annealing Reactions in Solids", in Physical Chemistry - An Advanced Treatise, Academic Press, New York - vol. VII, cap. 9 (1975).

(109) ADLOFF, J. P. and FRIEDT, J. M., "Mössbauer Studies of Chemical Effects of Nuclear Transformations", I.A.E.A., Vienna (1972) pg. 301.

(110) WERTHEIM, G. K., Accounts Chem. Res. 4 (1971) 373.

(111) MADDOCK, A. G., "Mössbauer Studies of Chemical Effects of Nuclear Transformations", MTP Int. Rev. Sci., Radiochemistry, Inorg. Chem. Ser. 1, 8, Butterworths, London (1972) pg. 213.

(112) ZAHN, V., POTZEL, W., WAGNER, F. E., "Consequences of Nuclear Transformations in Chemical Compounds Studied by The Mössbauer Effect", in Perspectives in Mössbauer Spectroscopy (COHEN, S. G., PASTERNAK, M. Eds.) Plenum Press, N.Y. (1973) pg. 55.

(113) GOLDANSKI, V. I., "The Mössbauer Effect and Its Applications in Chemistry", Transl. from Russian, Consultants - Bureau, N.Y., (1964).

(114) LEFORT, M., "La Chimie Nucléaire", Dunod, Paris (1966).

(115) MICKLITZ, H., P. H. BARRET, Phys. Rev. Lett. 28 (1972) 1547.

(116) VARGAS, J. I., "The Chemical Applications of Angular Corre-

lations and Half-Life Measurements", MTP Int. Rev. Sci., Radiochemistry, Inorg. Chem. Ser. 1, 8, Butterworths, London (1972) pg. 45.

(117) FRAUNFELDER, H., "Alpha-, Beta and Gamma-Ray Spectroscopy", cap. XIX, Siegbhn, K., Ed., North-Holland, Amsterdam (1965).

(118) DE BENEDETTI, J. DE BARROS, G. R. HOY, Ann. Rev. Nucl. Science 16 (1971) 31.

(119) GELBERG, A., Rev. Roum, Phys. 17 (1972) 459.

(120) ADLOFF, J. P., "Physical Methods in Hot Atom Chemistry", in Hot Atom Chemistry Status Report, I.A.E.A., Vienna, (1975) pg. 61.

(121) SATO, J., Y. YOKOYAMA, T. YAMAZAKY, Radiochim. Acta 5 (1966) 115.

(122) BADICA, T., S. DIMA, A. GELBERG, E. IANOVICI, R. ION- MIHAI and N. G. ZAITSEVA, International Conference on Hyperfine Interactions Detected by Nuclear Radiations, Rehovot - Jerusalem, Israël (1970).

(123) VULLIET, P., "Etude des Conséquences Chimiques de la Capture Neutronique dans Quelques Chélates Solides Neutres du Hafnium par la Méthode Radiochimique et par les Corrélations Angulaires Perturbées", thèse 3e cycle, Univ. Grenoble (1970).

(124) BOYER, P., A. TISSIER, P. VULLIET and J. I. VARGAS, Sixth International Symposium on Hot Atom Chemistry, Brookhaven National Laboratory (September, 1971).

(125) DUPLATRE, G., "Etude des Conséquences Physico-Chimiques de la Capture Radiative des Neutrons dans les Séléniates Alcalins", Thèse Docteur, L'Université Scientifique et Médicale de Grenoble (1975).

(126) ADLOFF, J. P., Radiochim. Acta 15 (1971) 135.

(127) ACHE, H. J., Angew. Chem. Internat. Edit. 11 (1972) 179.

(128) BJERRUM, N., D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter.7. Raekke, Naturvidensk. og Mathem. Afd. XII.4.Kopenhagen 1915, 1-65 (em Danish com um resumo em Frances de 3 páginas).

(129) BJERRUM, N., Z. Anorg. Allg. Chem. 118 (1921) 131.

(130) BJERRUM, N., Z. Anorg. Allg. Chem. 119 (1921) 39, 54 e 179.

(131) POULSEN, K. G. et al, Acta Chem. Scand. 8 (1954) 921.

(132) POSTMUS, C. and E. L. KING, J. Phys. Chem. 59 (1955) 1208 e 1216.

(133) HOUGEN, J. T. et al, J. Am. Chem. Soc. 79 (1957) 519.

(134) NORBURY, A. H., Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry 17 (1975) 231.

(135) KING, E. L. and DISMUKES, E. B., J. Am. Chem. Soc. 74 (1952) 1674.

(136) KAUFMAN, S., J. Am. Chem. Soc. 82 (1960) 2963.

(137) KAUFMAN, S. and S. K. LEWIS, Anal. Chem. 36 (1964) 1777.

(138) LARSEN, E. and J. ERIKSEN, J. Chem. Ed. 52 (1975) 122

(139) COLLINS, K. E., C. H. COLLINS, R. E. BROWN and H. DJOJO-SUBROTO, J. Inorg. Nucl. Chem. 39 (1977) 1706.

(140) PIJCK, J., "Radiochemistry of Chromium", U.S.A.E.C. (NAS--NS-3007) (1964).

(141) COLLINS, C. H., K. E. COLLINS and R. E. ACKERHALT, J. of Radioanalytical Chemistry, 8 (1971) 263.

(142) MARQUES NETTO, A. "Estudo das Consequências Físico-Químicas da Captura Radiativa de Neutrons Têrmicos no Selenato de Triglicina" - Tese de Mestrado, UFMG, Minas Gerais (1972).

(143) MARQUES NETTO, A. "Effet Szilard - Chalmers sur Quelques Complexes de Hafnium: Etude Radiochimique et Application de

la Methode des Correlations Angulaires Perturbées" - Thèse, Université Louis Pasteur de Strasbourg, France (1974).

(144) SCHOR, H. H. R., "Consequências Físico-Químicas da Captura Radiativa de Neutrons Térmicos no Tris N-Benzoil N-Fenil Hidroxilaminato de Cromo (III) Sólido - Tese de Mestrado, UFMG, Minas Gerais (1972).

(145) RÖSSLER, K., Proceedings of the 13th International Conference on Coordination Chemistry, Cracow- Zakopane 1970, vol. I, (1970) 17.

(146) RÖSSLER, K., J. OFFERBACH and G. STÖCKLIN, J. Phys. Chem. 76 (1972) 2499.

(147) PROSS, L., K. RÖSSLER and H. J. SCHENK, J. Inorg. Nucl. Chem. 36 (1974) 317.

(148) RÖSSLER, K. and L. PROSS, Symposium "Structure and Properties of Coordination Compounds", Belgium (1974).

(149) WINTER, J., L. PROSS and K. RÖSSLER, 8th International Hot Atom Chemistry Symposium, Belgium (1975).

(150) MAHIEU, B., D. J. APERS, P. C. CAPRON, Revue des Questions Scientifiques 143 (1972) 336.

(151) E. LAZZARINI and A. L. FANTOLA-LAZZARINI, Nuovo Cimento 2 (1971) 541.

(152) E. LAZZARINI and A. L. FANTOLA-LAZZARINI, J. Inorg. Nucl. Chem. 34 (1972) 817.

(153) E. LAZZARINI and A. L. FANTOLA-LAZZARINI, J. Inorg. Nucl. Chem. 35 (1973) 2653.

(154) E. LAZZARINI and A. L. FANTOLA-LAZZARINI, J. Inorg. Nucl. Chem. 35 (1973) 681.

(155) E. LAZZARINI and A. L. FANTOLA-LAZZARINI, J. Inorg. Nucl. Chem. 36 (1974) 263.

(156) E. LAZZARINI and A. L. FANTOLA-LAZZARINI, J. Inorg. Nucl. Chem. 36 (1974) 3673.

(157) TISSIER, A. "Etude des Conséquences Chimiques de la Capture Neutronique dans le Tropolonate d'Hafnium, par la Méthode Radiochimique et par des Corrélations Angulaires Perturbées" Thèse 3e cycle, Universite de Grenoble (1970).

(158) COGNEAU, M., G. DUPLÂTRE and J. I. VARGAS, J. Inorg. Nucl. Chem. 34 (1972) 3021.

(159) DUPLATRE, G. and J. I. VARGAS, J. Inorg. Nucl. Chem. 39 (1977) 1.