

ESTABILIDADE DAS ESPÉCIES MONOMÉRICAS DE $^{51}\text{Cr(III)}$ OBTIDAS NA REDUÇÃO DE $^{51}\text{Cr(VI)}$

José Francisco Lugo Rivera^a, Carol H. Collins^b,
Kenneth E. Collins^b e Cielita Archundia^c

- a. Centro Regional de Estudios Nucleares, UAZ, Zacatecas, MEX.
b. Instituto de Química, UNICAMP, CP 6154, Campinas, SP
c. Instituto de Ciências Nucleares, UNAM, México, DF, MEX

STABILITY OF MONOMERIC SPECIES OF $^{51}\text{Cr(III)}$ OBTAINED IN THE REDUCTION OF $^{51}\text{Cr(VI)}$. Cr(III) in aqueous solution may be present as the hexaqua ion, $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, and its ligand-substituted forms, $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}^{2+}$ and $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{X}_2^{+}$. A reinvestigation of the formation and stability of the 2+ and 1+ monomeric Cr(III) species, using Cr-BI tracer, has shown, in contrast to the literature, that considerable quantities of these 1+ and 2+ species are formed in the acidic peroxide reduction reaction and that they present significant stability during storage at the tracer concentrations used.

Os estados de oxidação do cromo estáveis em solução aquosa são Cr(III) e Cr(VI). Dependendo da concentração e do pH, o Cr(VI) existe sob as formas de bicromato (HCrO_4^-), cromato (CrO_4^{2-}) e/ou dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), todas aniônicas. O Cr(III) apresenta uma grande variedade de espécies; monoméricas, diméricas e poliméricas. As espécies monoméricas são descritas em termos do íon hexaqua, $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ e as formas substituídas simples, $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}^{2+}$ e $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{X}_2^{+}$. Pouca importância se tem dado a estas espécies 2+ e 1+ sendo que a literatura indica que, em pouco tempo, elas são niveladas ao íon hexaqua^{1,2}. Por exemplo, a espécie $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}^{2+}$ é produzida a partir de uma solução de $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}^{3+}$, estocada em HClO_4 0,1M, enquanto a espécie $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Br}^{2+}$ em meio ácido 0,3M transforma-se em $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Estas observações indicam o nivelamento das espécies complexas ao íon hexaqua.

Neste trabalho apresentam-se estudos sobre a distribuição das espécies de Cr(III) resultantes da redução *in situ* de $^{51}\text{Cr(VI)}$, assim como as transformações das espécies individuais após períodos longos de estocagem.

Parte Experimental

Cr-BI na forma de $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$ em solução salina (CNEN-IPEN, São Paulo) foi retido em uma resina aniônica. Bio-Rad AG1x8, forma CO_3^{2-} , lavada com água até a eliminação do excesso de cloreto. O Cr-BI foi obtido na forma de Cr(III) por redução *in situ* usando H_2O_2 3% em ácido 0,1M (HNO_3 ou HClO_4).

Os produtos da redução foram analisados usando uma resina de troca catiônica, Bio-Rad AG50W-x8, 200-400 mesh, forma Na^+ , usando as seguintes eluentes: (1) 10 mL de HClO_4 0,01M para as espécies aniônicas e/ou neutras (A/N); (2) 20 mL de HClO_4 0,1M para as espécies de carga 1+; (3) 20 mL de HClO_4 1M para as espécies de carga 2+; (4) 24 mL de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,25M em pH 2 (HNO_3) para a espécie de carga 3+; (5) 24 mL de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,5M a pH2 para as espécies diméricas (D). O uso de HClO_4 4M na etapa 4 não alterou o comportamento de eluição da espécie de carga 3+⁶.

As frações de 2 mL foram coletadas e contadas em um detector de NaI(Tl), tipo poco, acoplado a um analisador monocanal, utilizando o pico com energia de 320 keV. Os cálculos da distribuição das espécies basearam-se na radioatividade total encontradas nas frações.

As frações de maior atividade das espécies 1+, 2+ e 3+ foram estocadas nos próprios meios de eluição e depois analisadas como descrito acima.

Resultados e Discussão

A distribuição das espécies obtidas nas reduções *in situ* de $^{51}\text{Cr(VI)}$ retida na resina de troca aniônica são indicadas da Tabela 1.

Tabela 1: Espécies de $^{51}\text{Cr(III)}$ obtidas na redução de $^{51}\text{Cr(VI)}$

Meio da Redução	Tempo de Contato	Distribuição da Radioatividade (%)				
		A/N	1+	2+	3+	D
HClO_4	0h	12	30	6	42	1
	24h	6	30	10	44	1
	24h ^a	32	40	8	20	-
HNO_3	0h	0	28	10	44	1
	24h	8	30	3	48	1
	27d	5	30	1	54	-
	b	75	11	10	3	-
	b	52	24	16	8	-

a: amostra tratada com negro de platina
b: amostra seca e retomada em água

É evidente que a redução *in situ* resulta em quantidades consideráveis de espécies com cargas 0, 1+ e 2+ e não somente a espécie hexaqua, como relata a literatura^{4,7}. A ausência de espécies diméricas não é surpreendente, devido às baixas concentrações de $^{51}\text{Cr(VI)}$ ($<10^{-6}\%$) disponíveis. Quando o ambiente da amostra é modificada por tratamento com negro de platina ou secagem, para destruir o possível excesso de peróxido, as quantidades da espécie hexaqua decrescem e as quantidades das espécies neutras, 1+ e 2+ aumentam consideravelmente.

As estabilidades das espécies 1+ e 2+ estão indicadas na Tabela 2.

Tabela 2: Distribuição das espécies de $^{51}\text{Cr(III)}$ separadas, após a estocagem em HClO_4

Espécie	Meio da Redução	Conc.	Tempo Estoc.	Distribuição da Ativid. (%)				
				A/N	1+	2+	3+	D
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}^{2+}$	HClO_4	0,1	14d	5	97	1	6	-
	HNO_3	0,1	17d	1	94	1	3	-
	HNO_3	1,1	20d	77	21	1	1	-
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}^{2+}$	HClO_4	1,0	12d	15	2	48	35	-
	HNO_3	1,0	18d	4	1	10	84	-

É notável a estabilidade da espécie 1+ em meio HClO_4 0,1M. Poucas quantidades das espécies 2+ ou 3+ são formadas. Aumentando a concentração do meio modifica-se a proporção de espécies neutras, a custo da espécie 1+ mas não as quantidades de espécies 2+ ou 3+.

A espécie 2+ é menos estável, formando o íon hexaqua em HClO_4 1M. Também observa-se a formação de espécies neutras e com cargas 1+ durante a estocagem, porém em quantidades menores.

A espécie 3+, hexaqua, é estável em meio HClO_4 4M, apresentando somente esta espécie após 22 dias de estocagem. Quando estocado em $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,25M a pH 2 o comportamento é mais complicado. A análise indica a presença de uma espécie que elue em HClO_4 1M, porém com uma largura de pico bem diferente das observadas após a redução, sugerindo talvez a formação de espécies menos estáveis neste meio.

Embora o processo de redução tenha sido feito *in situ*, o que poderia ter influenciado a identidade das espécies produzidas, os resultados obtidos, mostram diferenças marcantes com alguns dados da literatura, tanto na distribuição dos produtos da redução^{4,7} como na estabilidade das espécies de Cr(III)^{1,4}.

Agradecimentos: CNPq, FINEP, Conselho Nacional de Ciência e Tecnologia (México).

Referências

- Barbier, J.P., Kappenstein, C. e Hugel, R., J. Chem. Educ. (1972) **49**, 204-205.
- Lu, G., J. Chem. Educ. (1969) **66**, 856.
- Gates, H.S. e King, E.L., J. Am. Chem. Soc. (1958) **80**, 5011-5015.
- Gütlich, P. e Harbottle, G., Radiochim. Acta (1968) **5**, 70-79.
- Collins, K.E., Bonato, P.S., Archundia, C., de Quiroz, M.E. L.R. e Collins, C.H., Chromatographia (1969) **28**, 180-182.
- Collins, C.H., Collins, K.E. e Ackerhalt, R.E., J. Radioanal. Chem. (1971) **8**, 263-267.
- Pankow, J.F. e Janaues, G.E., Anal. Chim. Acta (1974) **69**, 97-104.