

ELISA MARIA BAGGIO SAITOVITCH

TESE DE DOUTORADO

EFEITO MÖSSBAUER EM COMPLEXOS MOLECULARES DE
FERRO IRRADIADOS COM ELETRONS.

Novembro 1973.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Jacques Danon por sua orientação e estímulo constantes durante a realização deste trabalho.

Ao Dr. Jean M. Friedt pela colaboração direta durante sua permanência no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas.

Ao Dr. Tullio Sonnino pela sua orientação nos meus primeiros trabalhos em Efeito Mössbauer realizados no Instituto de Física da UFRGS.

Ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas por ter-me acolhido em seu ambiente de pesquisa.

Agradeço ainda a colaboração das seguintes pessoas:

Isabel de Azevedo, na preparação dos compostos;
Ney Vernon Vugman, nas medidas de RPE;
Rosa B. Scorzelli, nas medidas de Infra-Vermelho;
Newton Sanchez, Francisca Sanchez e Vanda Ribeiro,
pelas irradiações no Acelerador Linear;
Henrique Duarte da Fonseca, pela sua assistência constante no laboratório, especialmente no sistema de baixas temperaturas;
Nilce G. de Souza, pelo trabalho de datilografia desta tese.

INTRODUÇÃO

O Efeito Mössbauer é a emissão e absorção de radiação gama pelo núcleo sem ocorrência de recuo nuclear⁽¹⁾. Sendo uma captura ressonante de radiação, o efeito Mössbauer, atinge um poder de resolução tal que permite estudar as estruturas hiperfinas dos níveis nucleares envolvidos na emissão do raio gama, as quais dão informações sobre a simetria e estado de carga do átomo em questão⁽²⁾. A espectroscopia Mössbauer é, pois a utilização do efeito Mossbauer para a identificação de estados de oxidação de átomos, caracterização da geometria molecular, chegando até à estrutura eletrônica de átomos em complexos moleculares.

A espectroscopia Mossbauer vem sendo aplicada nos estudos de "after-effects" (efeitos posteriores) de eventos nucleares, particularmente em sólidos⁽³⁾. Quando um núcleo sofre uma transformação, o átomo ao qual pertence pode apresentar uma série de conseqüências físicas e químicas denominadas coletivamente por "after-effects". Quando um átomo A, com posição na rede cristalina e estado químico conhecidos, sofre um processo nuclear transformando-se em um átomo B, este pode apresentar diversos efeitos cuja importância relativa depende da natureza da transformação nuclear. Os estudos "after-effects" visam determinar quais as cargas iônicas do átomo B, assim como sua posição na rede cristalina e a natureza dos seus vizinhos imediatos. Além disso são sugeridos mecanismos que possam explicar a história do átomo, desde a transformação sofrida pelo seu núcleo.

A cascata Auger, fonte de efeitos químicos ainda não totalmente compreendidos, iniciada com um decaimento nuclear, tal como captura eletrônica ou conversão interna, que remove um eletron das camadas

mais internas do átomo. Este processo de decaimento é o que sofre o Co^{57} ao popular os níveis excitados do Fe^{57} (fig. 1). O efeito imediato da captura eletrônica do átomo de ferro é o aparecimento de uma lacuna na camada K. Esta lacuna é rapidamente ocupada por um elétron de uma órbita externa; a energia liberada sob a forma de raio-X poderá dar origem a outra lacuna na coroa eletrônica: neste estágio o átomo de Fe^{57} terá dois elétrons menos que o Co^{57} inicial. As ionizações sucessivas neste processo, denominado cascata Auger, atingem as camadas eletrônicas de valência em aproximadamente 10^{-14} segundos. Como resultado teremos o Fe^{57} com altos estados de oxidação⁽⁴⁾, os quais se neutralizam rapidamente na fase sólida. As espécies de Fe^{57} que apresentam o mesmo estado de oxidação e mesma coordenação do Co^{57} são ditas normais; caso contrário, são denominadas anômalas. Podemos já antecipar que os efeitos observáveis dependerão da natureza do sólido em que se encontrar o Co^{57} . Em metais, os efeitos dos altos estados de carga desaparecerão rapidamente devido a disponibilidade dos elétrons de condução. Em isolantes, os "after-effects" podem permanecer mas as suas características não podem ser preditas.

As técnicas usualmente utilizadas em tais estudos são aquelas familiares à química de radiações, que perdem muito das informações por envolver métodos destrutivos, tais como análises químicas e espectroscopia de massa. Para o estudo destas transformações na fase sólida seriam desejáveis técnicas que permitissem olhar seletivamente o átomo cujo núcleo sofreu a transição nuclear, e no lapso de tempo mais curto possível; são mais convenientes aquelas que envolvem as radiações nucleares como meio de observação como é o caso da Correlação Angular Perturbada e

da espectroscopia Mössbauer de emissão.

A espectroscopia Mössbauer de emissão é realizada utilizando como absorvedores compostos com uma espécie de ferro que tenha uma única linha de absorção; assim, é possível estudar as espécies de Fe^{57} formadas após a captura eletrônica em compostos de cobalto, marcados com Co^{57} , utilizados como fonte. Esta espectroscopia, além de permitir uma análise das espécies de Fe^{57} no sítio mesmo de sua formação no sólido, dá informações sobre o átomo Mössbauer quando o seu núcleo encontra-se ainda no estado excitado de 14,4 KeV; ou seja, 10^{-7} segundos após a captura eletrônica. Os estudos da espectroscopia Mössbauer de absorção permitem conhecer os parâmetros de estrutura hiperfinas de absorvedores que contenham Fe^{57} ; para isso são usadas fontes com Co^{57} em matrizes metálicas, as quais apresentam uma única linha de emissão.

Os estudos de espectroscopia Mössbauer de emissão em compostos de cobalto, marcados com Co^{57} , sugerem que a relaxação dos altos estados de carga do Fe^{57} não é suficiente para explicar os "after-effects" encontrados. Assim, por exemplo, experiências realizadas com complexos moleculares ⁽⁵⁾ de Co^{3+} do tipo quelato revelam a presença de espécies anômalas de Fe^{57} sob a forma de Fe^{2+} . Um dos mecanismos propostos para explicar a formação de tais espécies é o de explosão coulombiana: a alta carga positiva, localizada sobre o ferro após a cascata Auger, é rapidamente neutralizada por elétrons dos ligantes; isto dá origem a uma concentração de cargas positivas nas extremidades da molécula que ao se repelirem levam a uma explosão da molécula ⁽⁶⁾. A validade deste mecanismo foi amplamente demonstrada na fase gasosa, porém não na fa-

se sólida. Outra explicação para a formação destas espécies anômalas está relacionada com a radiosensibilidade dos ligantes em questão e sua auto-radiólise: os eletrons e raios-X emitidos durante a cascata Auger tem curto alcance e dissipam sua energia localmente, podendo causar a radiólise dos ligantes; os radicais livres assim formados reduziriam o íon de ferro central.

O processo de auto irradiação pode ser simulado por uma fonte externa de radiação: foi observado recentemente⁽⁷⁾ que a exposição de amostras de $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a eletrons de alta energia e raios gama provenientes de fontes de Co^{60} produz uma espécie cujo espectro de absorção Mössbauer é análogo ao espectro de emissão do complexo correspondente de cobalto marcado com Co^{57} .

A espectroscopia Mössbauer de absorção pode dar informações sobre os diferentes estados de oxidação e mudanças de simetria das vizinhanças de um átomo induzidos pela radiação sendo esta análise feita "in situ". O primeiro exemplo desta aplicação foi obtido irradiando oxalato férrico com raios gama: novas linhas aparecem no espectro Mössbauer da amostra irradiada, as quais são típicas de sais de $\text{Fe}(\text{II})$ ⁽⁸⁾.

O objetivo principal deste trabalho será explorar as aplicações da espectroscopia Mössbauer de absorção para o estudo de efeitos de radiação em complexos moleculares de ferro e sempre que possível, comparar tais efeitos com os "after-effects" encontrados em compostos isomorfos de cobalto.

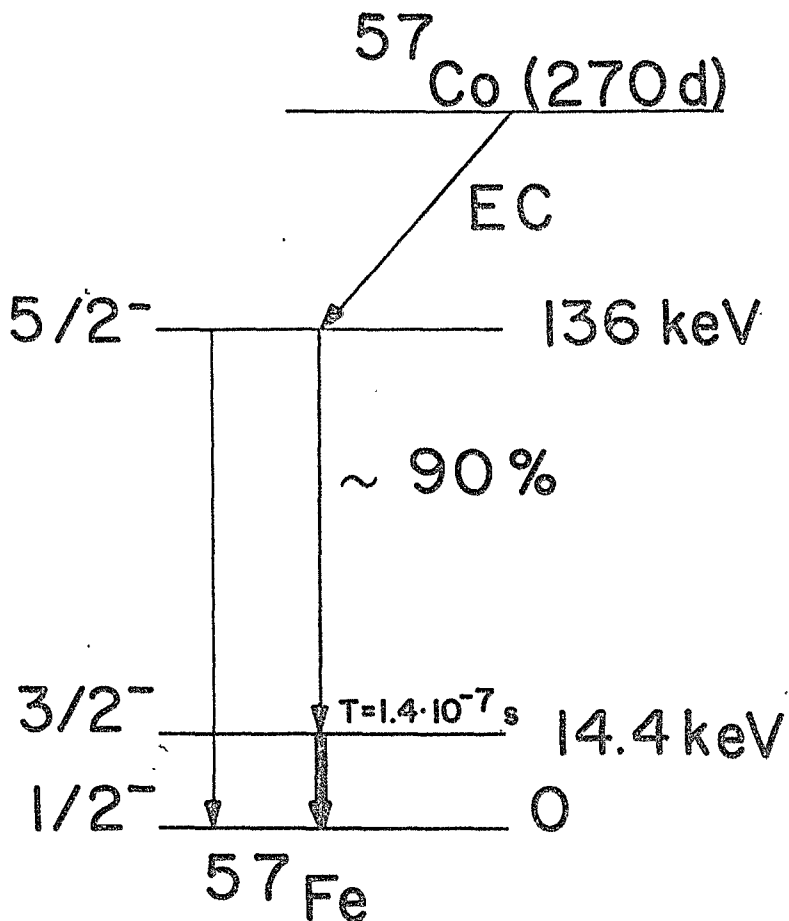


Fig. 1: Esquema de decaimento do Co^{57} .

I. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

A espectroscopia Mössbauer do Fe^{57} está baseada no fenômeno de emissão e absorção ressonante de raios gama que corresponde a transição entre o primeiro estado nuclear excitado (14,4 KeV) e o estado fundamental. A energia deste foton-dependê principalmente das propriedades nucleares mas é afetada pela distribuição de cargas externas ao núcleo (interações hiperfinas). Existe uma probabilidade finita f para que a emissão ou absorção se realize sem recuo; f é o fator Lamb-Mössbauer que depende das propriedades do sólido. Os princípios e aplicações da espectroscopia Mössbauer já foram amplamente estudados⁽⁹⁾.

Os parâmetros de interação hiperfina mais importantes para o estudo de distribuições eletrônicas no átomo são o deslocamento isomérico (δ), o desdobramento quadrupolar (ΔE_Q) e o campo magnético no núcleo (H_N).

O deslocamento isomérico se manifesta como um afastamento de velocidade zero da centroide do espectro de ressonância; é consequência de diferença para o estado excitado e fundamental do núcleo de Fe^{57} , de energia de interação Coulombiana entre a densidade eletrônica no sítio nuclear e a distribuição de cargas nucleares. O valor de δ é medido pela espectroscopia Mössbauer e pode ser expresso como:

$$\delta = F(z) \frac{\Delta R}{R} \left[|\psi_S(0)|_A^2 - |\psi_S(0)|_F^2 \right]$$

onde $F(z)$ depende da carga do núcleo e $\Delta R/R$ depende dos raios nucleares correspondentes aos estados excitado e fundamental. A diferença de

densidade eletrônica no núcleo permite medir a densidade total de elétrons s no núcleo de um absorvedor (A) em relação àquela de uma fonte (F).

A interação quadrupolar (ΔE_Q) vem do acoplamento do momento de quadrupolo Q do núcleo com um gradiente de campo elétrico q no sítio nuclear. Esta interação hiperfina se manifesta no espectro Mössbauer do Fe^{57} pela presença de duas linhas de ressonância para as transições entre os níveis de $I = 3/2$ e $I = 1/2$.

A separação em energia destas linhas corresponde a velocidade Doppler de :

$$\Delta E = \frac{1}{2} e^2 q Q \left[1 + \frac{1}{3} \eta^2 \right]^{1/2}$$

onde o gradiente de campo elétrico $q = V_{zz}/e$ e o parâmetro de assimetria $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ servem para especificar o tensor gradiente de campo elétrico no sistema de eixos principais. O desdobramento quadrupolar é uma medida de desvio da simetria cúbica apresentado pelas cargas externas ao núcleo. Estas cargas podem ser os elétrons de valência, ou as cargas iônicas na rede cristalina.

A existência de um campo magnético não nulo no sítio nuclear causa o levantamento de degenerescência dos níveis nucleares, através de interação magnética deste campo com o momento magnético nuclear. As transições permitidas pelas regras de seleção $\Delta m = 0, \pm 1$, levam ao aparecimento de seis linhas de ressonância no espectro Mössbauer do Fe^{57} . A intensidade do campo magnético H_N está relacionada com o acoplamento de spins dos elétrons e pode refletir propriedades magnéticas do sólido.

I.1 - Parâmetros Mössbauer e Estados de Oxidação do Ferro

As informações mais interessantes que podem ser obtidas de um espectro Mössbauer estão relacionadas com as energias de ressonância. O número e posição das linhas de ressonância são determinados pelas interações hiperfinas presentes e refletem a densidade eletrônica e simetria do sítio onde se encontra o átomo Mössbauer (fig.2).

Os parâmetros Mössbauer que dão informações mais diretas sobre o estado de oxidação do ferro são o deslocamento isomérico (δ) e a interação quadrupolar (ΔE_Q).

O deslocamento isomérico (δ) depende da densidade total dos elétrons s no núcleo; é conveniente, porém, explicitar as contribuições como:

$$\delta \sim \sum_{i=1}^3 [\psi_{is}(0)]^2 + x [\psi_{4s}(0)]^2$$

Apesar de depender formalmente da ocupação dos orbitais d^n , o deslocamento isomérico difere para as várias configurações d^n ; esta diferença foi interpretada como uma consequência da blindagem dos orbitais $3s$ pelos orbitais $3d$ ⁽¹⁰⁾. Assim, a remoção de um elétron $3d$ aumenta a densidade $3s$ no núcleo; como $\frac{\Delta R}{R} < 0$ para o Fe^{57} , teremos um deslocamento da centroide da linha de ressonância para velocidades menores. Além disso, o valor de δ é função da ionicidade das ligações químicas e do grau de delocalização dos elétrons nas ligações π e σ do ferro⁽¹¹⁾.

Para que a contribuição dos elétrons de valência ao desdobra

mento quadrupolar possa ser relacionada com a estrutura eletrônica dos complexos de ferro, é necessário usar um modelo que permita a correlação teórica. A teoria de campo ligante (TCL) permite determinar segundo qual representação irredutível, do grupo de simetria da molécula, se transforma a função de onda do estado fundamental do sistema eletrônico⁽¹²⁾. Assim, para as diversas configurações de spin em simetria octaédrica (Oh) e tetraédrica (Td) temos :

	Oh		Td	
	spin-forte	spin-fraco	spin-forte	spin-fraco
Fe ⁺² (d ⁶)	dε ⁴ dγ ² (⁵ T _{2g})	dε ⁶ (¹ A _{1g})	dγ ³ dε ³ (⁵ E)	dγ ⁴ dε ² (³ T ₂)
Fe ⁺³ (d ⁵)	dε ³ dγ ² (⁶ A _{1g})	dε ⁵ (² T _{2g})	dγ ³ dε ² (⁶ A ₁)	dγ ⁴ dε ¹ (² T ₂)

Em geral os desvios da simetria cúbica são pequenos e seus efeitos tratados como perturbações. A teoria de grupo e o método de abaixamento de simetria, pelo esquema de correlação das representações irredutíveis, permitem conhecer a configuração do estado fundamental eletrônico para sub-grupos de Oh e Td⁽¹³⁾.

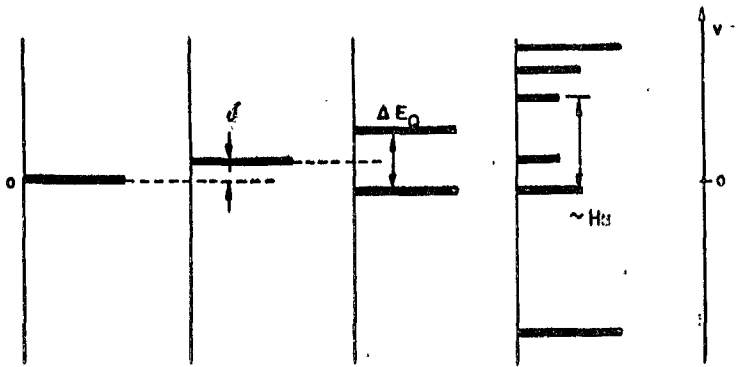
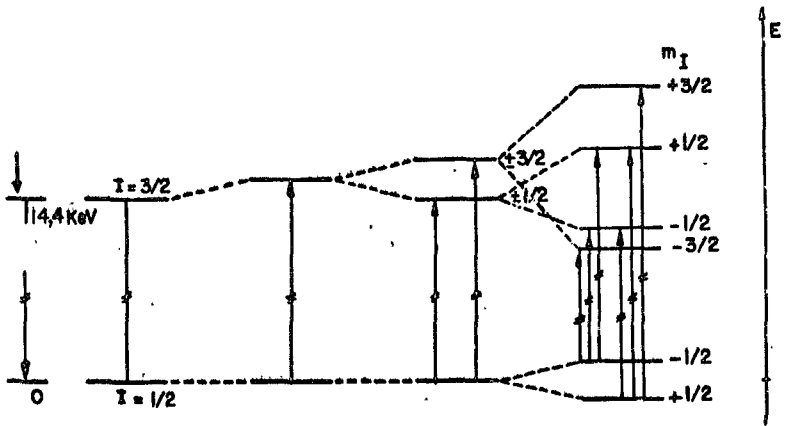
Podemos fazer algumas previsões sobre a contribuição dos elétrons de valência ao gradiente de campo externo: complexos com Fe⁺³ spin forte (high-spin) e Fe(II) spin-fraco (low-spin) somente terão contribuições das cargas da rede cristalina, pois o estado fundamental de suas distribuições eletrônicas tem uma representação totalmente simétrica para qualquer grupo de simetria do campo dos ligantes. O desdobramento quadrupolar para os complexos com Fe(+2) spin-forte e Fe(III) spin-fraco deve

ser causado por um afastamento de simetria esférica pela presença de um elétron extra no primeiro caso e uma lacuna no segundo caso. Para estes complexos o valor de ΔE_Q e sua dependência com a temperatura podem dar informações sobre o estado fundamental da configuração eletrônica.

O comportamento previsto pela teoria de campo ligante foi confirmado somente para os complexos com spin-forte, sugerindo que este modelo não é adequado para descrever a estrutura eletrônica dos complexos de ferro com spin-fraco. Nestes complexos assume importância a delocalização eletrônica metal-ligante que é convenientemente considerada no modelo de orbitais moleculares: as ligações covalentes diminuem o desdobramento quadrupolar, uma vez que levam a expansão da parte radial das funções de onda $3d$; a expansão assimétrica nas ligações químicas causa um aumento da interação quadrupolar⁽¹⁴⁾.

Existe atualmente um grande número de dados experimentais sobre os parâmetros Mossbauer do ferro em várias configurações estáveis; é possível estabelecer uma correspondência entre cada configuração e um intervalo de valores para δ , ΔE_Q e H_N . Esta correspondência permite, inversamente, a partir dos parâmetros de interações hiperfinas deduzidas dos espectros Mössbauer, uma análise de configuração eletrônica do ferro.

A tab.I reproduzida da referência (15) mostra os parâmetros Mossbauer do ferro observados em compostos minerais e organometálicos; o estado eletrônico do ferro está caracterizado pela carga e spin total S .



Fonte absorvedor deslocamento desdobramento interação
isomérico quadrupolar magnética

Fig.2: Representação esquemática do efeito das interações hiperfinas sobre os níveis nucleares $I=1/2$ e $I=3/2$, e posição correspondente das linhas de absorção do espectro Mössbauer.

TABELA I.

	δ	E_Q	$\frac{E_Q}{T}$ mm s ⁻¹ /100 K	H_n	Exemplos
Fe ²⁺ S=2	1,0-1,5 0,8-1	-0,1-3,5 0,5-3,5	< 0,3 ≥ 0,8	≤ 370 ~ 0	FeX ₂ , FeI ₆ X ₂ , MFeX ₃ FeX ₄ ²⁻
Fe ³⁺ S = $\frac{5}{2}$	0,4-0,6 0,3-0,4	< 1,3 ~ 0	< 0,2	0;500-620 0;390**~480**	FeX ₃ , FeI ₆ X ₃ , M ₃ FeX ₆ FeX ₄ ⁻
Fe(II) S=0	-0,2-0,5	0-1,4	< 0,1	0	Ferrocianetos
Fe(III) S = $\frac{1}{2}$	-0,2-0,5	0,3-1,8; >3*	< 0,2	≤ 270	Ferricianetos
Fe(I) S = $\frac{3}{2}$	~2	~ 0	-	≤ 30**	⁵⁷ Co(MgO) \xrightarrow{CE} ⁵⁷ Fe(I)
Fe(II) S=1	0,3-0,4	~1	< 0,1	~ 120**	Complexos Fe(I) nitrosildiálkilditiocarbamatos
Fe(III) S = $\frac{3}{2}$	0,2-0,5	≤ 0,3; 2,7*	< 0,1	~ 270**	Complexos Fe(II) bis-α-dimiftalocianina
S=2	0,2-0,4	1-3,1	< 0,1	~ 340	Complexos Fe(III) diálkilditiocarbamatos
Fe(IV) S=1	-0,3-0	~ 0	-	≤ 330	Oxido tipo SrFeO ₃
Fe(VI)	0,1-0,3	~ 3,2	< 0,1	-	Complexos de Fe(IV) o-fenilenobisdimetilarsina
Fe diatmagnético covalente	-0,9-0,7	~ 0	-	≤ 140	Oxido tipo K ₂ FeO ₄
	-0,2-0,6	0-2,8	< 0,1	0	Ferroceno, ferrocenonilas

* Valores excepcionais. ** Campo magnético interno induzido por aplicação de um campo magnético externo.

II. PARTE EXPERIMENTAL.

Este trabalho é baseado na espectroscopia Mössbauer do Fe^{57} , o qual é populado após uma captura eletrônica no Co^{57} (fig.1). O isótopo de Fe^{57} apresenta características físicas que são favoráveis para a espectroscopia Mössbauer:

- a) a seção de choque para absorção não ressonante do nível de 14,4 KeV é da ordem de $22 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$;
- b) à baixa energia de transição do Fe^{57} , juntamente com sua alta temperatura Debye, favorecem a emissão ou absorção, sem recuo, de uma ponderável fração de raios-gama; tal fato compensa a baixa abundância isotópica do Fe^{57} , 2,19%;
- c) o tempo de vida do nível 14,4 KeV é de 10^{-7} segundos; pela relação de incerteza de Heisenberg, a largura natural (Γ) desta linha é de $4,7 \times 10^{-9} \text{ eV}$; assim, a resolução para esta espectroscopia é de $\Gamma/E_0 = 10^{-14}$.

II.1 Espectrômetro Mössbauer

Os espectros Mössbauer, para geometria de transmissão, são obtidos medindo a intensidade dos raios gama Mössbauer através de um absorvedor fino, o qual contém o isótopo Mössbauer no estado fundamental.

A velocidade relativa entre o absorvedor e a fonte radioativa causa uma modulação Doppler da energia dos raios gama conforme:

$$E_v = E_0 (1 + v/c)$$

onde E_0 é a diferença de energia entre os estados nucleares fundamental e excitado; c é a velocidade da luz; v é a velocidade relativa entre o absorvedor e a fonte radioativa; E_γ é a energia modulada da radiação gama.

Os impulsos eletrônicos relativos à radiação de 14,4 KeV são acumulados em um multi-canal operando em regime de "multi-scaler". A sincronização entre o programa de velocidades do suporte da fonte radioativa e a varredura monótona dos canais permite uma correspondência entre a intensidade transmitida com a velocidade (energia da radiação gama). O diagrama em bloco do sistema está na figura 3.

O fator de calibração é usualmente determinado a partir de espectros de ressonância Mössbauer de amostras padronizadas, cujas interações hiperfinas são conhecidas. Nossas calibrações foram realizadas usando um absorvedor de ferro natural.

A fonte radioativa usada para obter o isótopo de Fe^{57} é, o Co^{57} difundido em matriz de paládio; a atividade da fonte é de 15 mCi.

O detector da radiação é um contador proporcional Reuter-Stokes, cujo gás é uma mistura, sob pressão, de 10% de kriptônio em CO_2 .

II.2 Criostato - Sistema de Baixas Temperaturas

Um criostato especial (fig.4), que permite realizar irradiações e medidas a temperatura de nitrogênio líquido ($77^{\circ}K$), foi projetado pelo Dr. Ramiro de Porto Alegre Muiz e construído na Sulfrían. Suas características, fundamentais para estas medidas, são:

- a) carvão ativado na câmara de vácuo, o que dispensa bombeamento durante as medidas (10^{-6} mm-Hg) e irradiações;
- b) dois pares de janelas que podem ser alinhadas alternadamente com a amostra, sem prejudicar o vácuo;
- c) existência de um segundo reservatório (R_2) de nitrogênio líquido próximo ao suporte da amostra; a entrada de nitrogênio líquido pode ser controlada limitando-se o fluxo de nitrogênio gasoso que deixa este segundo reservatório;
- d) resistência para aquecimento próxima ao suporte da amostra;
- e) como desvantagem tem uma pequena capacidade para nitrogênio, o que exigiu a elaboração de um sistema automático de transferência que permitisse medidas longas.

O controle de temperatura da amostra é feito através de um termopar de cromel-alumel; em condições normais de vácuo e circulação de nitrogênio, a temperatura da amostra é de 80°K .

As amostras são colocadas em capsulas de cobre com vedação de fio de índio metálico e com janelas de alumínio de 0,01 mm de espessura; o alumínio, espectroscopicamente puro, possui boa condutividade térmica, suporta o bombardeamento de elétrons e não absorve a radiação de 14,4 KeV.

II.3 Características do Acelerador Linear de Eletrons

Energia máxima para corrente de pico de $20\mu\text{A}$	2 MeV
Duração do pulso da corrente	$2,5\mu\text{seg}$
Taxa de repetição	180 pps
Corrente máxima acelerada (valor médio)	$25\mu\text{A}$
Diâmetro do feixe acelerado	10 mm

A medida da corrente é realizada com auxílio de um anteparo de alumínio com espessura suficiente para coletar todos os eletrons.

II.4 Sistemáticas das Medidas e Irradiações

Para testar a pureza das amostras comparamos seus espectros Mössbauer a 80°K com aqueles já conhecidos para os mesmos complexos. Antes de colocar o criostato na saída do acelerador linear, o par de janelas cobertas com alumínio é alinhado com a amostra. A medida de temperatura da amostra durante a irradiação permite conhecer as condições de vácuo do criostato e da circulação de nitrogênio pelo segundo reservatório (R_2); esta circulação proporciona uma taxa de resfriamento suficientemente rápida, fazendo com que a amostra atinja um equilíbrio térmico com temperatura inferior a 120°K .

Após a irradiação se faz necessário recuperar o vácuo do criostato pois suas paredes, aquecidas pelo bombardeamento de eletrons, tem aumentada sua taxa de desgasamento, com conseqüente saturação do carvão ativado.

Para as medidas de ressonância paramagnética eletrônica (RPE),

as amostras são seladas em tubos de quartzo vacuados. As irradiações, cerca de 30 segundos, e as medidas são feitas a temperatura de 77°K .

II.5 Estudos de Aquecimento e Recozimento (annealing)

O aquecimento, para ativar o recozimento da amostra, é realizado no mesmo criostato, utilizado para as irradiações e medidas, em presença de nitrogênio líquido.

As temperaturas de recozimento, situadas no intervalo 300°K e 340°K , são obtidas através do controle da corrente que passa pela resistência de aquecimento e pela interrupção do fluxo de nitrogênio que passa pelo segundo reservatório (R_2). A temperatura de 80°K pode ser novamente obtida com o desligamento da acima citada corrente e com reinício da circulação de nitrogênio. Em geral, 15 minutos são suficientes para estabilizar a temperatura da amostra.

O aquecimento controlado das amostras de $\text{Ag}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ é feito em forno de potência, no intervalo de 360°K - 420°K ; as amostras são seladas em tubos de quartzo previamente vacuados e lavados com sucessivas passagens de argônio puro.

II.6 Proporção das Espécies de Fe(II) e Fe(III) Presentes nas Amostras Irradiadas

Para uma dada temperatura T , a razão das áreas que correspondem às linhas de absorção atribuídas às duas espécies de ferro presentes no espectro Mössbauer da amostra irradiada é:

$$\frac{A_2(T)}{A_3(T)} = \frac{N_2 \cdot f_2(T)}{N_3 \cdot f_3(T)}$$

onde N_2 e f_2 são o número e a fração de átomos que contribuem para as linhas de ressonância correspondentes ao complexo Fe(II); N_3 e f_3 representam as mesmas grandezas para o complexo Fe(III); assim, a proporção de Fe(II) na amostra irradiada para uma temperatura fixa de 80°K será:

$$X(80^\circ\text{K}) = \frac{A_2}{A_T} = \frac{A_2}{A_2 + A_3} = \frac{N_2}{N_2 + \frac{f_3(80^\circ\text{K})}{f_2(80^\circ)}} N_3$$

onde $X(80^\circ\text{K})$ representa a percentagem da área total de absorção (A_T) que é atribuída à espécie de Fe(II).

Em química de radiações a retenção (R) é definida como sendo a percentagem das moléculas originais que não sofreram dano de radiação; portanto, no nosso caso, $R = 1 - X$.

Uma determinação apropriada da fração de átomos de ferro na forma reduzida exige o conhecimento da razão f_3/f_2 . Os métodos normalmente empregados para a determinação do fator f exploram a dependência dos valores das áreas de absorção com a temperatura e espessura do absorvedor. Qualquer manipulação da amostra irradiada, neste sentido, vai induzir a oxidação da espécie de Fe(II), com conseqüente mascaramento dos resultados.

A razão f_3/f_2 é uma constante em nossas medidas, já que estas foram realizadas a temperatura de 80°K ; por uma aproximação, vamos

considerá-la igual à unidade.

Ao determinar a fração da área total de absorção que corresponde à espécie de Fe(II), teremos a proporção de íons ferrosos presentes na amostra irradiada.

Quando o complexo original apresenta relaxação spin-spin ou spin-rede, seu espectro Mössbauer mostra um alargamento das linhas que não permite resolvê-las em lorentzianas simples com o programa de análise de dados que dispomos. A modificação do espectro, após a irradiação, resulta em três linhas aparentes, sendo que a última (L_3) pertence ao dublete da espécie ferrosa.

Com o auxílio do programa de computador realizamos a decomposição do espectro Mössbauer nestas três linhas, determinando suas áreas (A_{L_i}). Admitindo a ausência de assimetria no dublete da espécie ferrosa teremos: $A_2 = 2 \times A_{L_3}$.

Portanto, a fração de espécies reduzidas será dada por:

$$X = \frac{A_2}{A_T} = \frac{2 \cdot A_{L_3}}{A_T}$$

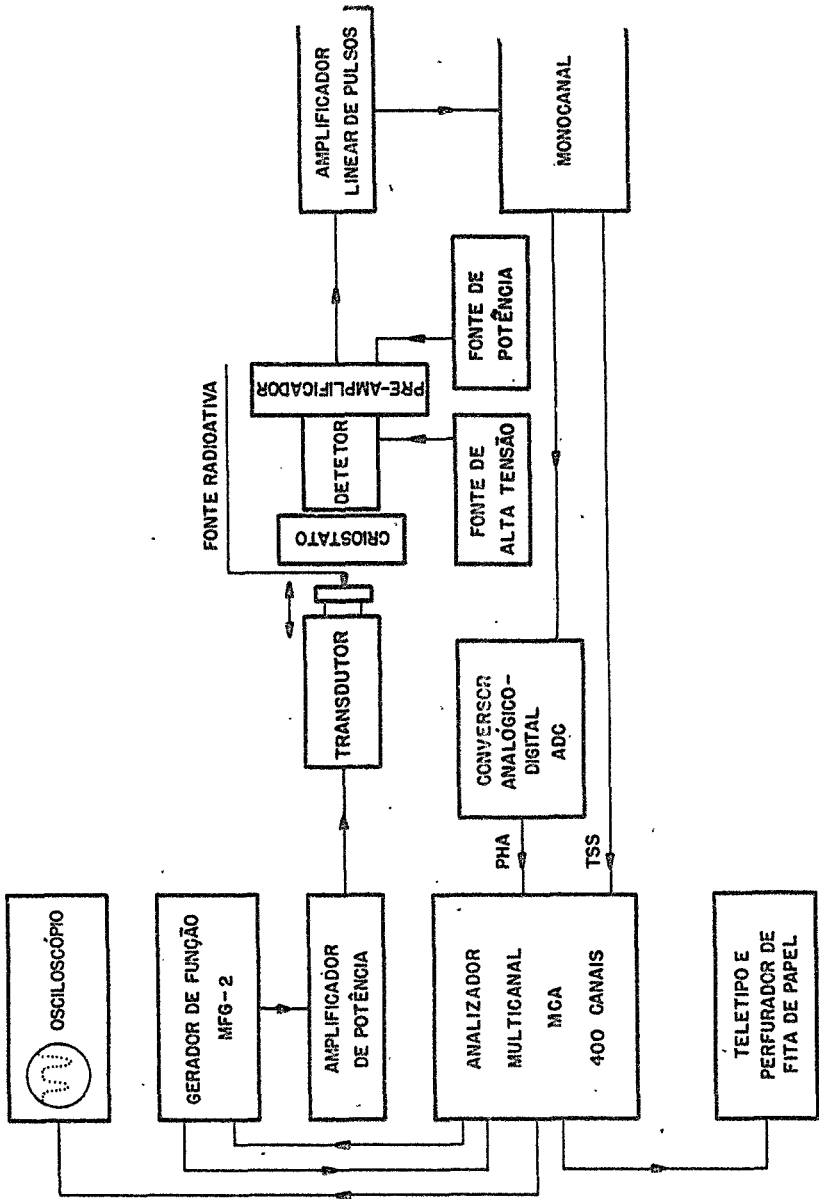


Figura 3

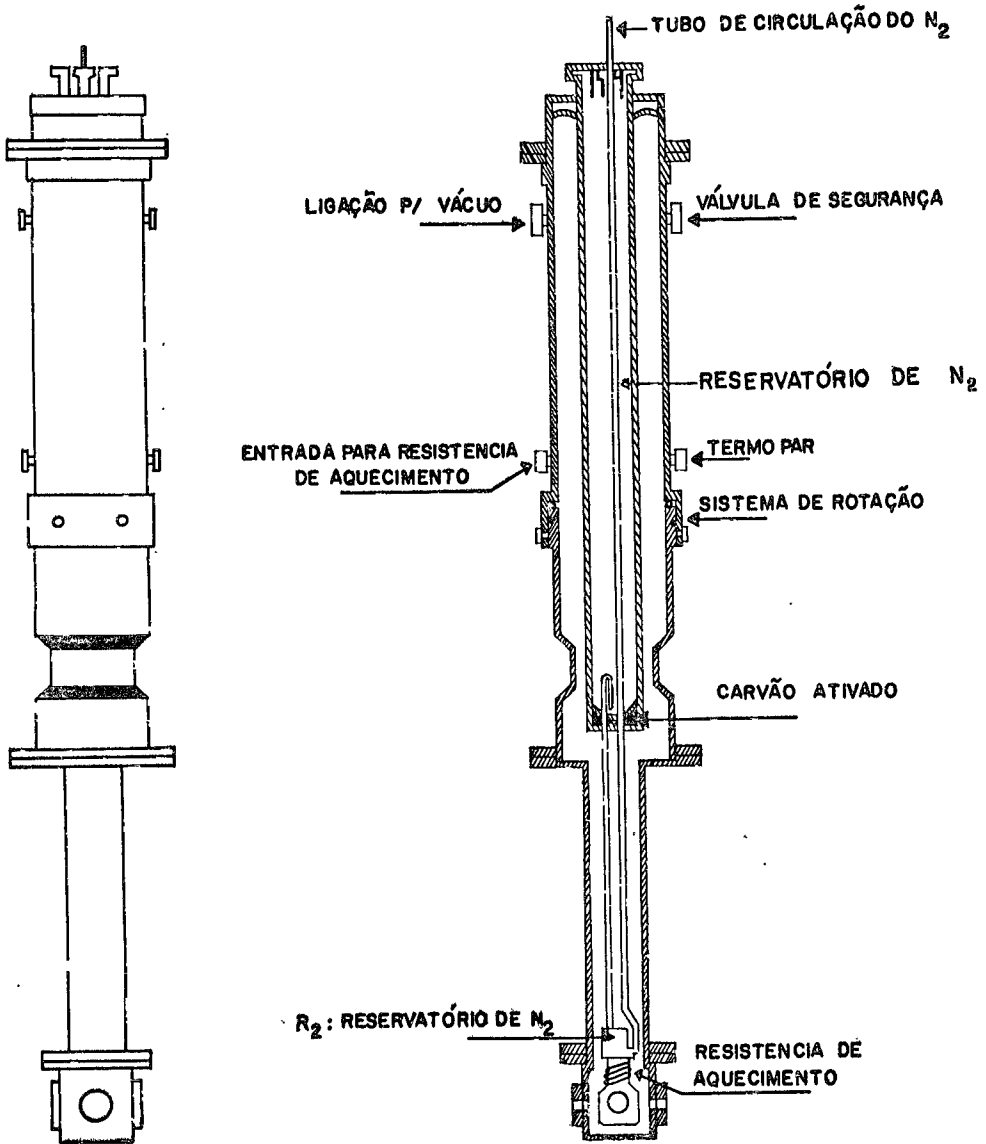


Figura 4
Criostato de nitrogênio líquido.

III. QUELATOS DE Fe(III) IRRADIADOS

Os espectros Mössbauer de absorção dos complexos citrato férrico, EDTA de Fe(III), acetilacetonato de Fe(III) e trisdipiridilperclorato de Fe(III), irradiados com eletrons serão analisados neste capítulo.

A escolha destes complexos se deve ao fato de já serem conhecidos os espectros Mössbauer de emissão de compostos análogos de cobalto, marcados com Co^{57} ⁽⁵⁾. Assim, além de estudar os efeitos da radiação devido a uma fonte externa de radiação, podemos compará-los com aqueles provocados pela cascata Auger.

Todos os compostos acima citados já foram objeto de estudos de espectroscopia Mössbauer, sendo seus parâmetros de estrutura hiperfina conhecidos.

III.1 *Preparação dos Quelatos de Fe(III)*

Citrato-Fe(III) $[Fe^{III}PhO_7 \cdot 5H_2O]$: é obtido pela neutralização de ácido cítrico por hidróxido férrico; a solução é mantida em pH controlado ⁽¹⁶⁾.

Citrato-Fe(II) $[Fe^{II}(PhO_7)_2 \cdot 5H_2O]$: é obtido pela reação de pó de ferro metálico com ácido cítrico e subsequente precipitação pela adição de álcool etílico. Todo o processo é realizado em atmosfera redutora ⁽¹⁷⁾.

Trisdipiridilperclorato-Fe(III) $[Fe^{III}dipiridil_3(ClO_4)_3]$: este composto é obtido através da reação, em quantidades estequiométricas -

cas, de biperidina com cloreto férrico em solução alcoólica; o complexo em questão precipita após a adição de NaClO_4 . Todas as etapas devem ser realizadas a 0°C .

Tetracetatoetilenediamina-Na-Fe(III) $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})\cdot\text{Na}_2]$: este complexo foi preparado segundo método indicado na ref.(18).

Acetilacetonato-Fe(III) $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Acac})_3]$: neste caso foi utilizado um composto obtido comercialmente.

III.2 *Estrutura dos Quelatos de Ferro*

O citrato férrico é um complexo no qual o metal apresenta uma configuração de spin-forte. A ligação do ferro aos citratos é feita através de seis oxigênios, os quais formam um octaedro distorcido; a interação quadrupolar é devida às cargas na rede cristalina⁽¹⁹⁾. No complexo de $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Acac})_3$ os acetilacetonatos estão ligados ao ferro, dando-lhe uma coordenação octaédrica, este complexo tem uma configuração de spin-forte, e o alargamento das linhas de absorção foi atribuído a uma relaxação spin-spin⁽²⁰⁾. No caso do $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})\text{Na}_2$, estudos de espectroscopia Mössbauer e raios-X permitiram atribuir uma coordenação sete ao íon de ferro; a configuração é também spin-forte e a complexidade do espectro Mössbauer foi atribuída a uma relaxação spin-rede⁽¹⁸⁾. Os complexos de trisdipiridilperclorato férrico e ferroso são os únicos quelatos por nós estudados que apresentam uma configuração de spin-fraco.

III.3 *Resultados Experimentais*

Os espectros Mössbauer do citrato férrico, EDTA de Fe(III), Fe(Acac)₃ e trisdipiridilperclorato de Fe(III) irradiados e não irradiados estão mostrados nas figuras 5,6,7 e 8. Após a irradiação, novas linhas de absorção se superpoem às aquelas presentes no espectro original.

No caso dos três primeiros compostos estas linhas formam um dublete com grande desdobramento quadrupolar; como uma das componentes deste dublete tem energia semelhante a das linhas originais, a forma geral do espectro apresenta três linhas de ressonância com intensidades diferentes. Para o trisdipiridilperclorato de Fe(III) as novas linhas que surgem no espectro, após a irradiação, compõem um dublete com desdobramento quadrupolar menor do que aquele existente no composto original: o espectro Mössbauer mostra quatro linhas de ressonância bem resolvidas.

Testes realizados com complexos não irradiados mostraram que o aparecimento das novas linhas não pode ser atribuído a uma eventual decomposição espontânea. As áreas de absorção, correspondente aos novos dubletes, aumentam conforme o tempo de irradiação.

III.4 *Identificação dos Produtos da Radiólise*

A figura 9 mostra os espectros Mössbauer de absorção dos compostos de trisdipiridilperclorato de Fe(II) e Fe(III), comparados com o espectro do complexo férrico irradiado. Este último espectro resulta claramente de uma superposição das linhas de absorção do trisdipiridilperclorato férrico e ferroso. Portanto, a redução radiolítica induz a forma

ção de quelato de Fe(II) spin-fraco correspondente.

As novas linhas que aparecem no acetilacetato de, Fe(III) irradiado formam um dublete característico de íons ferrosos de spin-forte; não é possível comparar seus parâmetros com aqueles do complexo ferroso correspondente pois este composto não é conhecido.

Os parâmetros Mössbauer dos quelatos de Fe(II) e Fe(III) e das espécies formadas na radiólise, estão na tabela II.

T A B E L A II

	Acetilace- tonato		Cittrato		EDTA		Trisdipiridil perclorato		
	δ	ΔE_Q	δ	ΔE_Q	δ	ΔE_Q	δ	ΔE_Q	
Fe(III) 77°K	0.38	0.51	0.32	0.54	0.35		-0.06	1.83	
Fe(II)	77°K		1.20	3.38	1.17 ^b	2.80 ^b	0.22	0.42	
	295°K		1.09	2.78			0.145	0.38	
Novas linhas, atribuidas a Fe(II)									
	77°K	1.04	2.22	1.13	2.79	1.06	2.75	0.22	0.38
	295°K							0.19	0.37

os valores experimentais tem uma precisão de $\pm 0,05$ mm/seg.

b) obtido da referência 21

os parâmetros δ e ΔE_Q estão dados em mm/seg. Os deslocamentos isoméricos são relativos a fonte de Co^{57} :Pd.

Analisando esta tabela podemos concluir que a radiação induz a redução de todos os quelatos de Fe(III) estudados; o íon ferroso mantém a coordenação do complexo original correspondente. Nossos resultados relativos a redução do citrato férrico foram confirmados recentemente⁽²³⁾.

III.5 Efeitos de Recozimento (annealing) nos Quelatos Irrradiados

As amostras irradiadas foram aquecidas, em vácuo, a 295°K, no mesmo criostato usado para as irradiações e medidas. As figuras 5,6 e 7 mostram que o recozimento induz o reaparecimento progressivo do espectro Mössbauer correspondente ao complexo original nas amostras de citrato férrico, EDTA de Fe(III) e acetilacetato de Fe(III). Este último composto tem o espectro original completamente regenerado após 12 horas de aquecimento da amostra irradiada, enquanto que os dois primeiros compostos são menos sensíveis ao recozimento.

O comportamento da trisdipiridilperclorato de Fe(III) irradiada é diferente (fig.8): o recozimento na amostra mantida a 273°K foi no sentido de aumentar a proporção das espécies reduzidas formadas pela radiólise.

As condições de baixas temperaturas, para irradiação e análise, que foram utilizadas neste trabalho são essenciais quando os efeitos da radiação apresentam "annealing" a temperatura ambiente: a irradiação de Fe^{III}(Acac)₃ com fonte de Co⁶⁰ não revelou redução do íon de ferro⁽²⁴⁾; este comportamento é provavelmente devido à temperatura da amostra (300°K) durante a irradiação.

III.6 *Comparação entre os Efeitos de Radiação e "after-effects" em Quelatos Trivalentes*

As figuras 10,11,12 e 13 comparam os espectros de absorção dos compostos de Fe(III) irradiados com os espectros de emissão dos complexos de cobalto correspondentes, marcados com Co^{57} . As formas gerais dos espectros são semelhantes; a comparação dos parâmetros de estrutura hiperfina não deixa dúvidas que ambos os processos levam a estabilização do mesmo tipo de íons de ferro.

Os espectros de emissão são reproduzidos da referência 5 e foram obtidos com um absorvedor de $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. A análise comparativa destes espectros deve levar em conta a maior resolução da espectroscopia Mössbauer de absorção e a diferença na proporção das espécies reduzidas nas duas amostras.

III.7 *Discussão*

A espectroscopia Mössbauer de absorção nos permite identificar os produtos da radiólise como sendo espécies reduzidas de ferro: o íon de ferro é reduzido, conservando porém seus ligantes originais.

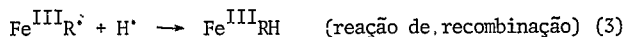
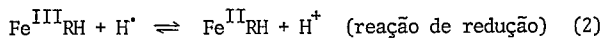
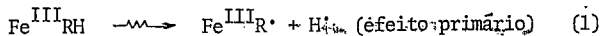
Vamos agora sugerir um mecanismo para o processo de redução radiolítica, fazendo uso de resultados obtidos com outras técnicas de análise. Experiências de RPE mostram que os radicais formados no primeiro estágio da radiólise envolvem a perda preferencial de um átomo de hidrogênio, o que se explica a partir da maior facilidade que o radical H^\cdot tem de escapar aos potenciais moleculares, facilidade esta comparada com a dos fragmentos maiores⁽²⁵⁾. Foi evidenciado por experiências de RPE que a pre

sença de sistemas de óxido-redução, no material irradiado, impede que a liberação de radicais livres leve a uma ulterior decomposição da molécula⁽²⁶⁾; a rápida aniquilação destes radicais se realiza através de reações de óxido-redução com o íon central do metal de transição.

Os espectros de RPE a 80°K de quelatos de Fe(III) irradiados não mostraram a presença de radicais livres, enquanto que pequenas doses em quelatos de Na(I) foram suficientes para levar ao aparecimento de tais radicais. Isto indica que na presença do metal de Fe(III) os radicais são aniquilados rapidamente por reações de óxido-redução; no caso dos quelatos de sódio tais reações não ocorrem e os radicais livres podem ser observados.

À ausência de qualquer mudança nos espectros Mössbauer de absorção dos quelatos de Fe(II) irradiados é uma indicação de que os radicais formados pela radiólise dos ligantes em questão tem propriedades reductoras.

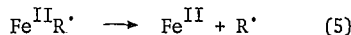
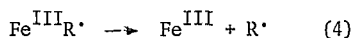
Com base nestas informações, propomos que o efeito primário da radiólise dos ligantes destes quelatos é a liberação de radicais livres H, que possuem grande mobilidade na fase sólida; a ação secundária da radiação envolve reações de óxido-redução destes radicais com o metal de transição, levando a redução do íon de ferro. Estas reações serão:



O comportamento irreversível do sistema de trisdipiridilperclorato de Fe(III) frente a redução radiolítica deve ser atribuído a maior estabilidade dos complexos ferrosos de spin-fraco.

Todos os outros quelatos investigados neste trabalho apresentam íon de ferro com spin-forte, e o comportamento do recozimento é determinado pelo deslocamento da reação de equilíbrio (2) na direção das formas oxidadas.

Não foi observada qualquer absorção nos espectros Mössbauer das amostras irradiadas que pudesse ser atribuída a outras formas iônicas que não os quelatos de Fe(III) e Fe(II); isto significa que, se outras formas iônicas existem, não estão em proporção suficiente para serem detectadas pela espectroscopia Mössbauer, cuja sensibilidade é relativamente baixa. Portanto, sugerimos que as reações (1), (2) e (3) são muito mais importantes do que as reações de degradação do tipo:



A semelhança que existe entre os espectros de emissão dos quelatos de cobalto e os espectros de absorção dos complexos de Fe(III) irradiados, comparados nas figuras 10, 11, 12 e 13, vem reforçar a interpretação dos "after-effects" da captura eletrônica do Co^{57} , em compostos com ligantes complexos, em termos da autoradiólise dos ligantes: os elétrons e raios-X emitidos durante a cascata Auger tem baixa energia, seu curto alcance faz com que a energia seja dissipada nas vizinhanças do sítio de deintegração nuclear sob a forma de excitação eletrônica e ionização dos á-

tomos presentes. Os estados de carga final do Fe^{57} serão determinados pelas propriedades de oxidação ou redução dos radicais assim formados.

A explosão coulombiana, com conseqüente fragmentação de moléculas, deve produzir íons de ferro em posição não coordenada. A análise dos espectros de emissão, realizada por Nath et al.⁽⁵⁾, pretende identificar tais espécies nos quelatos de Co(III) ; porém, esta análise é passível de críticas: o deslocamento isomérico atribuído ao Fe^{+3} não coordenado não reflete a densidade eletrônica no núcleo usualmente encontrada para esta configuração; a contribuição das cargas da rede ao gradiente de campo elétrico, importante no caso de íon não coordenado, não está presente. Estas imprecisões e a grande assimetria atribuída ao íon de Fe^{+2} , não coordenado, podem ser eliminadas se admitirmos uma proporção apreciável de Fe^{57} sob a forma dos quelatos originais. A identificação dos produtos da radiólise, cuja formação não distingue a dose local de radiação daquela proveniente de uma fonte externa, sugere que a fragmentação coulombiana é um mecanismo de menor importância. Isto porque os estados anômalos do Fe^{57} ocupam a mesma coordenação dos íons de cobalto originais.

Apesar da semelhança dos resultados obtidos, as altas doses dissipadas localmente podem dar condições para que outros processos levem à formação das espécies anômalas de Fe^{57} ; por exemplo, uma captura direta de um elétron de baixa energia liberado pela radiólise do envoltório molecular pode reduzir o íon metal de transição.

Assim podemos concluir que o principal efeito da radiólise é a redução do complexo de Fe(III) ao complexo bivalente correspondente. Um mecanismo envolvendo a formação e rápida aniquilação de radicais livres.

pode explicar o processo de redução radiolítica. A semelhança dos parâmetros de estrutura hiperfina dos produtos da radiólise com os estados anômalos do Fe^{57} sugere que o mecanismo de auto-radiólise é responsável pelos "after-effects" em compostos com ligantes complexos.

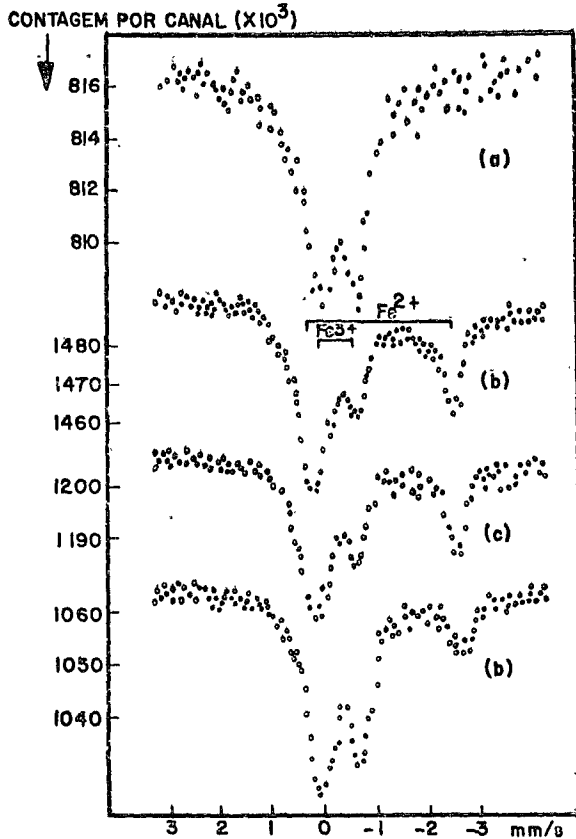


Fig.5: Espectros Mössbauer de absorção a 80°K do citrato de Fe(III):

- a) não irradiado; b) irradiado com 5μA durante 30 min; c) irradiado com 5μA/30min e mantido a 300°K por dois dias; d) irradiado e mantido a 300°K por dez dias.

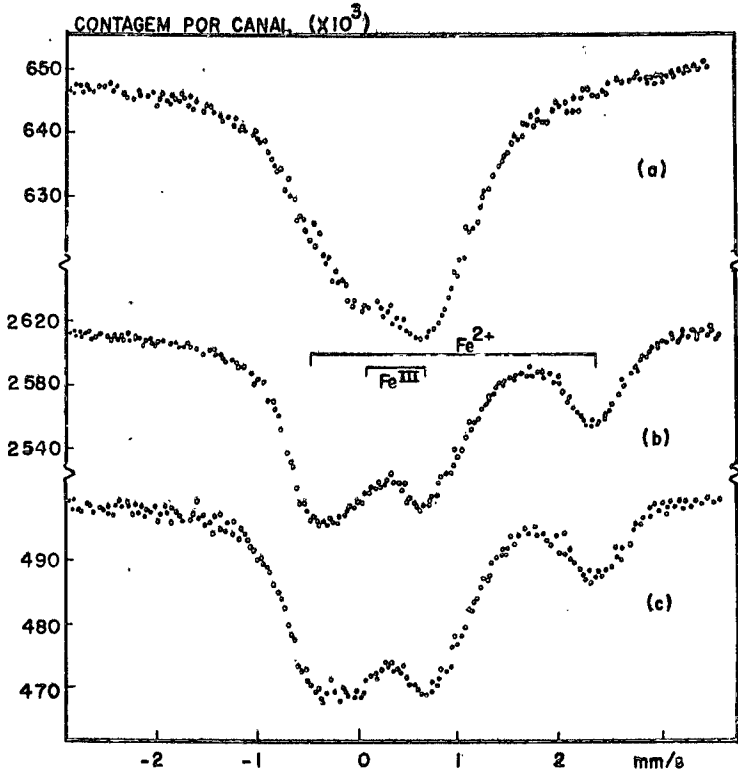


Fig.6 Espectros Mössbauer de absorção a 80°K de EDTA de Fe(III)

a) não irradiado; b) irradiado com 5µA/30 min; c) irradiado e mantido a 330°K por 12 horas.

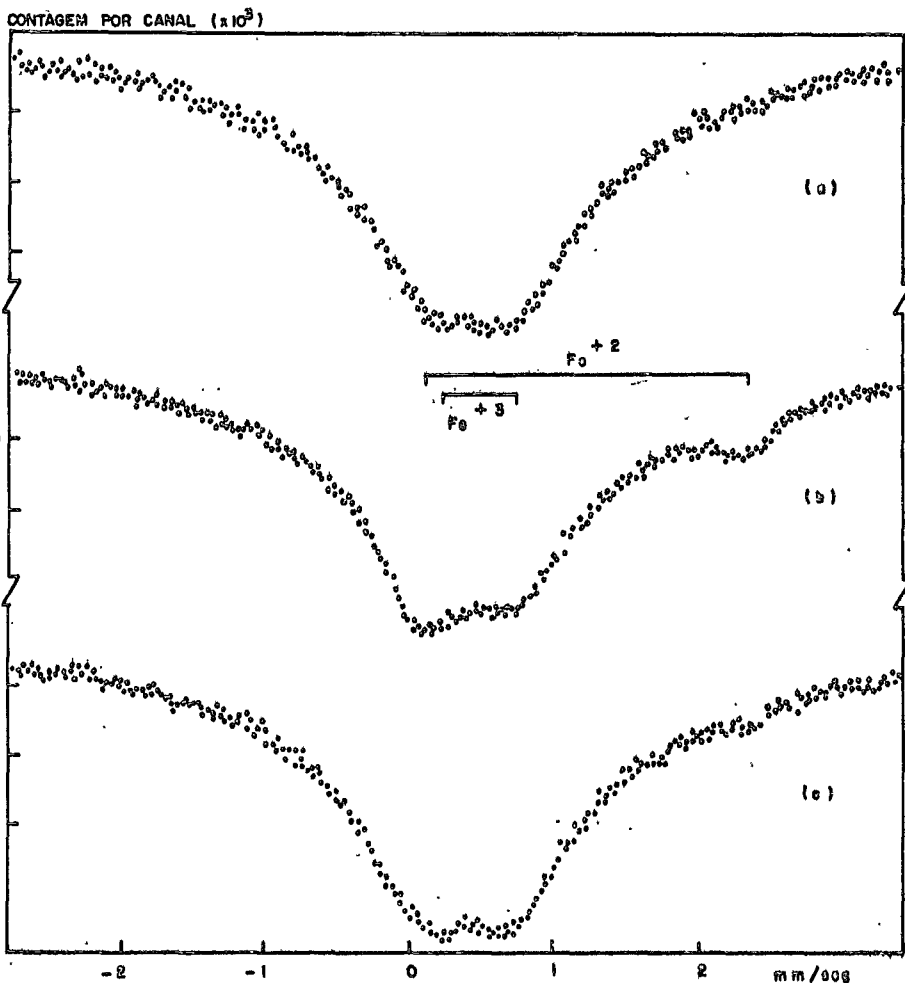


Fig. 7: Espectros Mössbauer de absorção a 80°K de $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Acac})_3$; a) não irradiado, b) irradiado com 5µA/30 min; c) irradiado e mantido a 300°K por 12 horas.

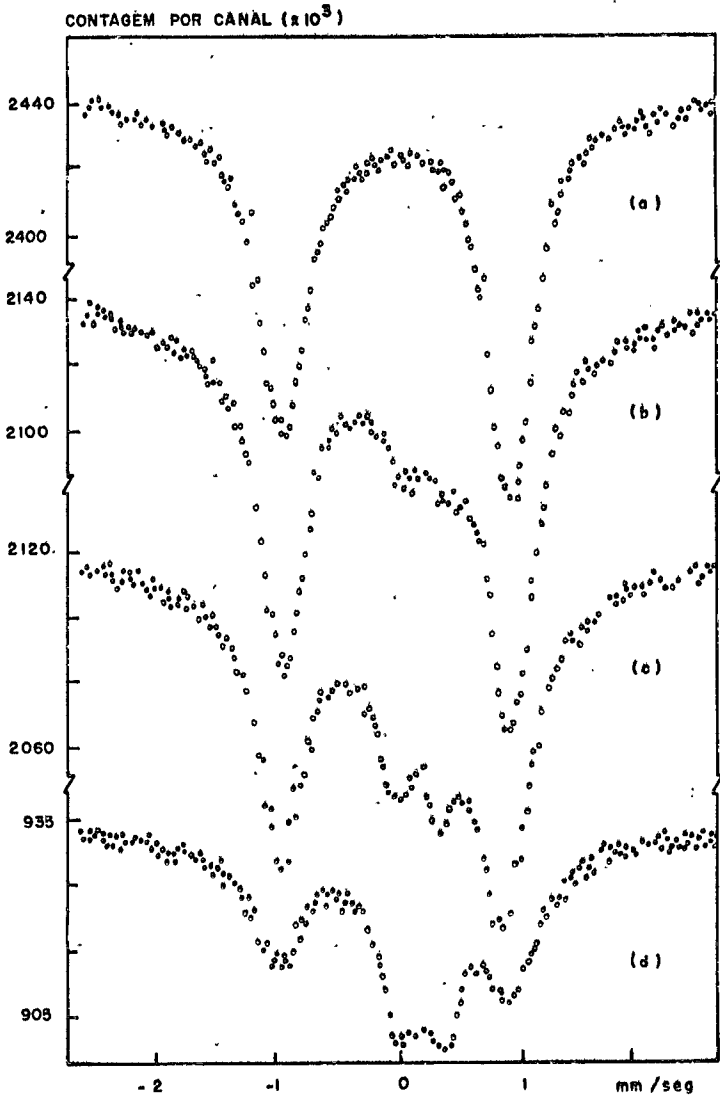


Fig. 8: Espectros Mössbauer de absorção a 80°K de $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dipiridil})_3(\text{ClO}_4)_3$; a) não irradiado; b) irradiado com $5\mu\text{A}/30 \text{ min}$; c) irradiado com $5\mu\text{A}/60 \text{ min}$; d) irradiado com $5\mu\text{A}/60 \text{ min}$ e mantido a 273°K por três dias.

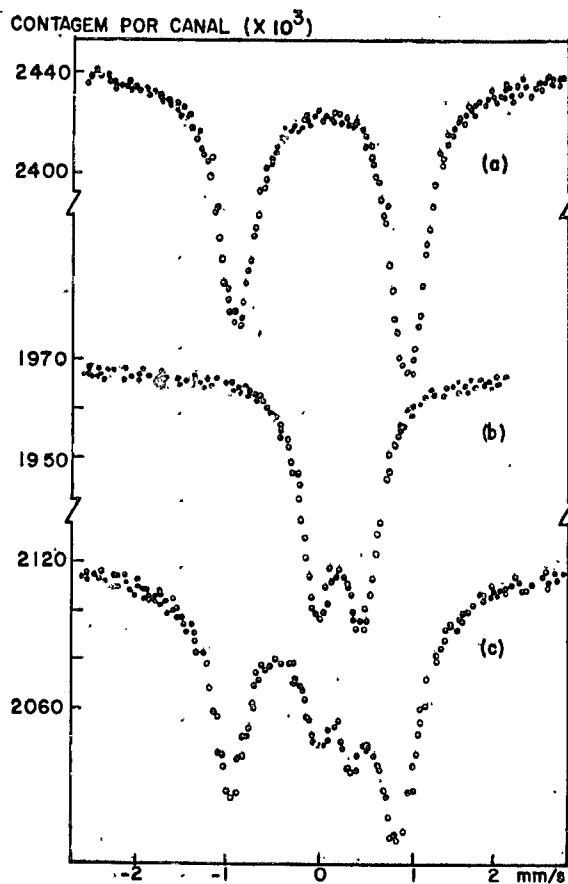


Fig. 9: Espectros Mössbauer de absorção a 80°K:

- a) $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dipiridil})_3(\text{ClO}_4)_3$ não irradiado
- b) $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{dipiridil})_3(\text{ClO}_4)_3$ não irradiado
- c) $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dipiridil})_3(\text{ClO}_4)_3$ irradiado com 5 μA /60 min.

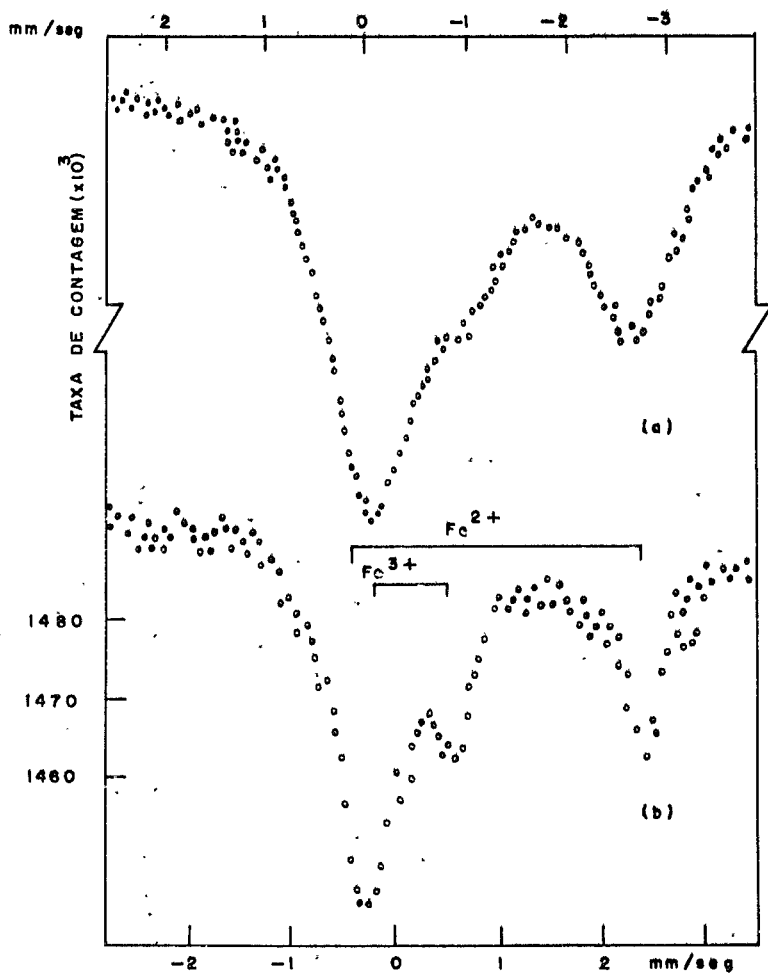


Fig. 10: Espectros Mössbauer:

- a) de emissão a 77°K do-citrato de-Co(III): Co⁵⁷
(reproduzido da referência 5).
- b) de absorção a 80°K do-citrato de Fe(III) irradiado com 5μA/30 min.

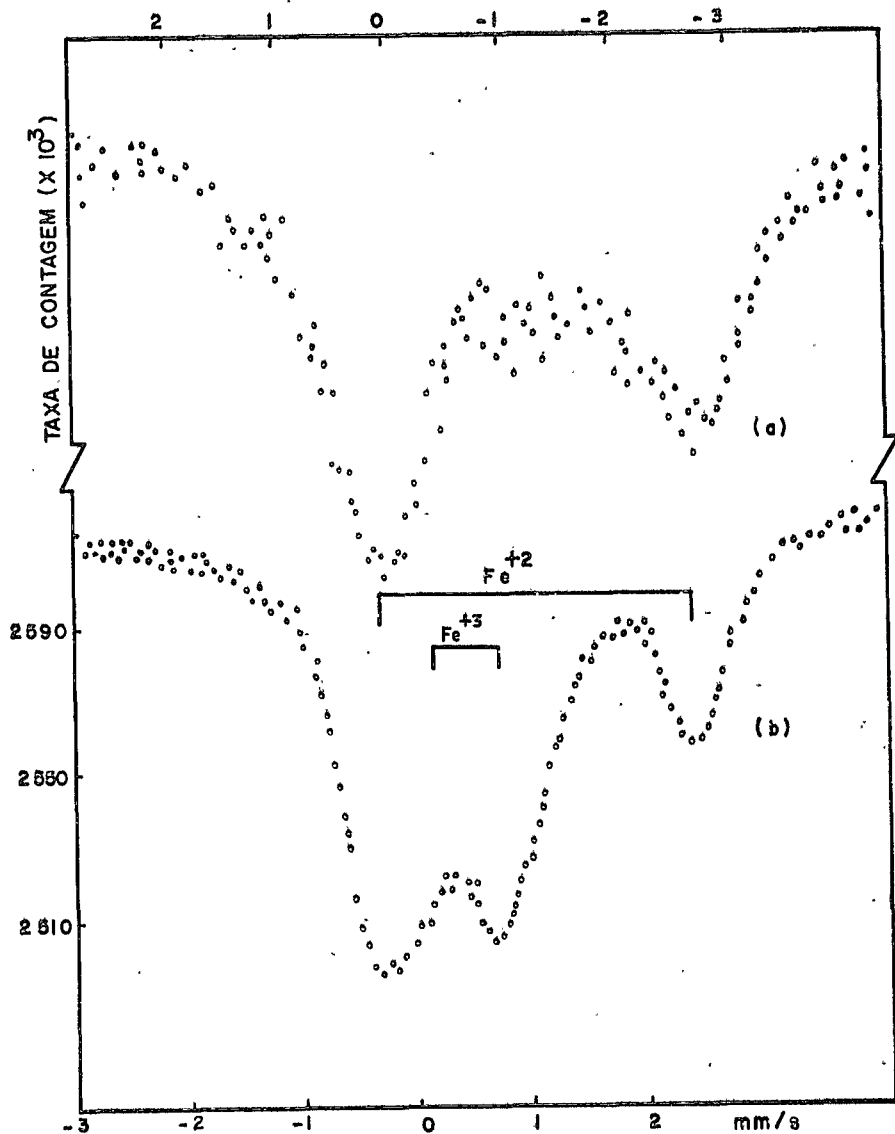


Fig. 11: Espectros Mössbauer

- a) de emissão a 77°K do EDTA do Co(III):Co⁵⁷
- b) de absorção a 80°K do EDTA de Fe(III) irradiado com 5μA/30 min.

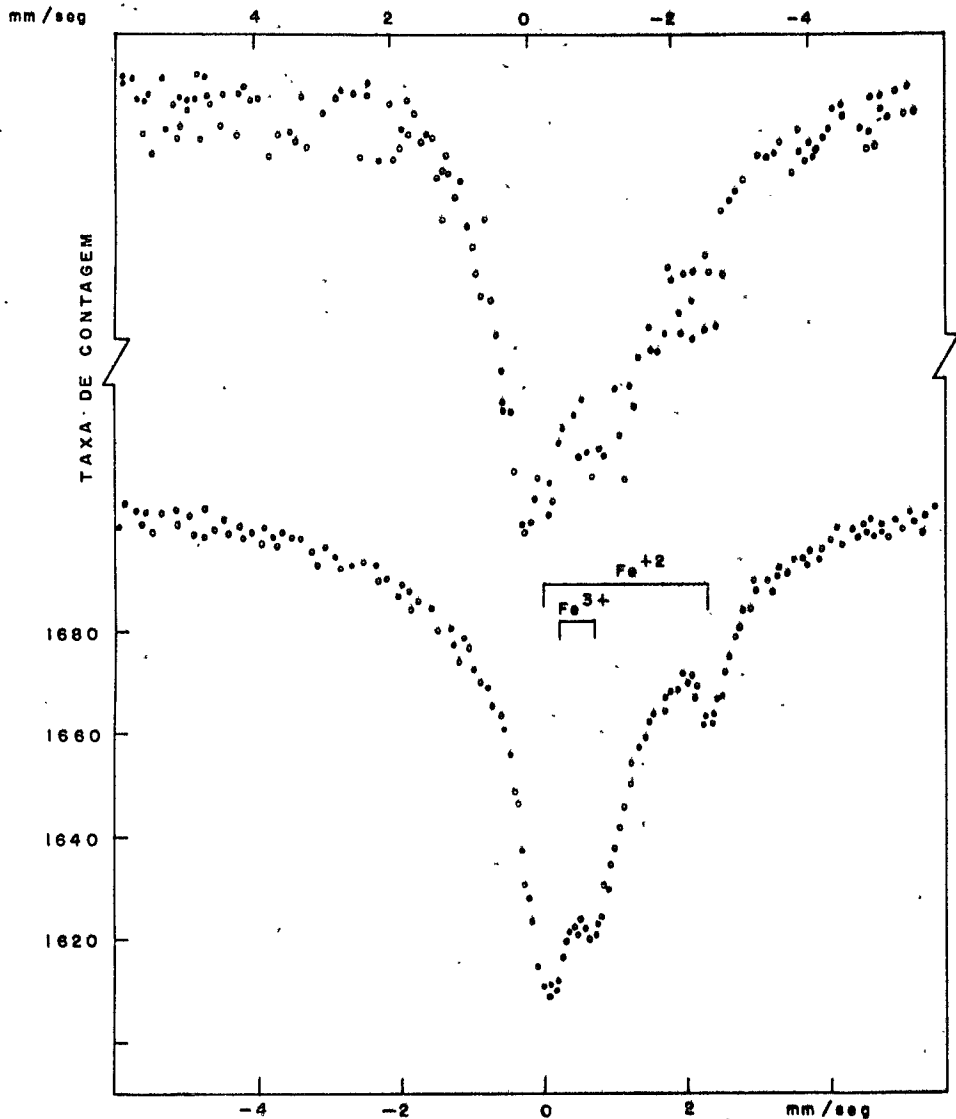


Fig. 12: Espectros Mússbauer:

- a) de emissão a 77°K do $\text{Co}(\text{Acac})_3: \text{Co}^{57}$ (reproduzido da referência 5);
- b) de absorção a 80°K do $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Acac})_3$ irradiado com $5\mu\text{A}/30\text{ min}$.

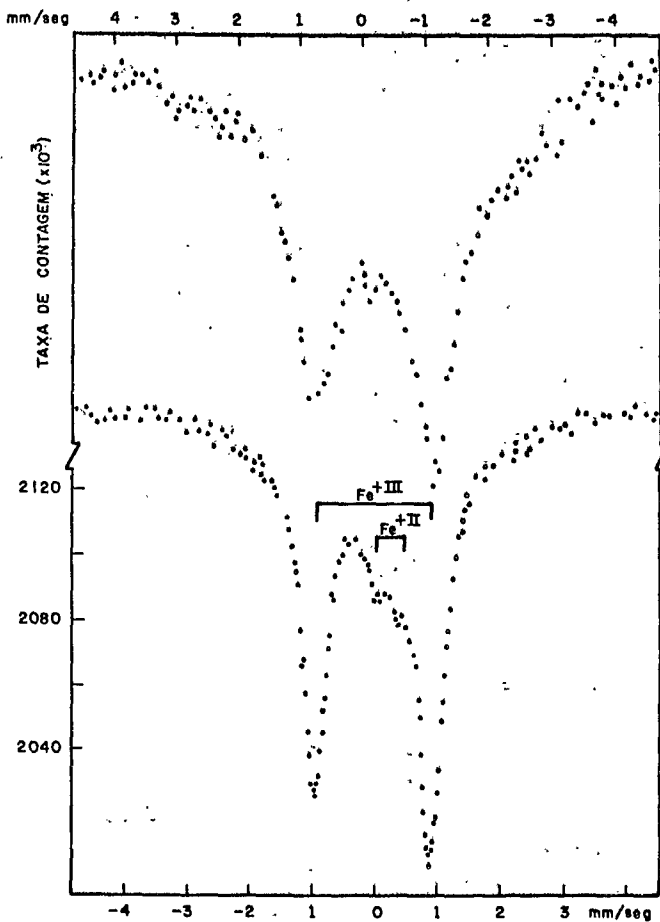


Fig.13 Espectros Mössbauer

- a) de emissão a 77°K do $\text{Co}^{\text{III}}(\text{dipiridil})_3(\text{ClO}_4)_3 : \text{Co}^{57}$
(reproduzida da referência 5);
- b) de absorção a 80°K de $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{dipiridil})_3(\text{ClO}_4)_3$ irradiado com 5 μA durante 30 minutos.

IV. "ANNEALING" ISOTÉRMICO DE QUELATOS IRRADIADOS

As figuras 5,6 e 7, apresentadas no capítulo anterior, mostram que o tratamento térmico induz ao reaparecimento progressivo do complexo original. Estes resultados sugerem a realização de estudos cinéticos para seguir a evolução, com o tempo de aquecimento, das espécies produzidas pela radiólise. Através do recozimento térmico será possível, como é de praxe em investigações cinéticas, elucidar o mecanismo das reações de recozimento⁽²⁶⁾. Poderemos, assim, verificar a consistência do mecanismo proposto para a redução radiolítica dos quelatos com as informações sobre o processo de recozimento.

O mecanismo sugerido para o processo de recozimento é determinado pelo deslocamento do equilíbrio da reação de óxido-redução na direção da forma oxidada. Se admitirmos que a transferência de elétrons é instantânea, a cinética do processo de recozimento deverá ser controlada pela difusão do próton na rede cristalina.

Estudos cinéticos de reações de recozimento de "after-effects" nos compostos de Mg_2SnO_4 : Sn^{119} foram realizados com base na espectroscopia de emissão do Sn^{119} (27); os resultados obtidos atestam a validade deste método da análise para tais investigações.

A escolha de amostras de $Fe^{III}(Acac)_3$ irradiado para os estudos de recozimento foi determinada pela maior eficiência do processo neste quelato em comparação com os outros complexos.

IV.1 *Procedimento Experimental*

A reformação das moléculas de acetilacetonato de Fe(III) foi induzida através do aquecimento de amostras irradiadas no intervalo de temperaturas de 300°K - 340°K . O limite inferior foi determinado pela menor temperatura que proporciona uma mudança visível do espectro Mossbauer após algumas horas de aquecimento; a limitação funcional do criostato impediu que a amostra fosse aquecida a temperaturas superiores a 340°K .

Admitimos que o efeito do aquecimento é aditivo: o recozimento causado por um aquecimento durante os tempos t_1 e t_2 , tomados separadamente, equivale àquele produzido por um aquecimento contínuo durante um tempo $t_1 + t_2$.

Amostras de $\text{Fe}(\text{Acac})_3$ foram colocadas no criostato de nitrogênio líquido e irradiadas com doses aproximadas de 7.000 Mrad. Levadas ao espectrômetro foram feitas as seguintes operações:

- a) inicialmente foi obtido um espectro Mössbauer a 80°K , permitindo determinar a proporção de íons ferrosos correspondentes ao tempo $t=0$: $X(t=0)=X_0$.
- b) a amostra foi, em seguida, mantida a uma temperatura $T > 80^{\circ}\text{K}$, durante um certo intervalo de tempo Δt . Logo depois, com a amostra novamente a 80°K , foi obtido um novo espectro Mössbauer. A partir da análise deste espectro é possível determinar a proporção ainda existente da espécie de Fe(II) $X(t=t_1) = X_1$.

- c) a seguir, a amostra foi aquecida sempre a mesma temperatura T , e aí mantida por outro período de tempo, após o qual a amostra é resfriada a 80°K para obter novo espectro Móssbauer.

Para cada isoterma irradiamos uma amostra de $\text{Fe}(\text{Acac})_3$; a instabilidade do feixe acelerado de eletrons não permitiu iniciar o tratamento térmico com a mesma proporção, X_0 , de espécies reduzidas.

IV.2 Resultados

Os resultados obtidos para a variação da proporção de $\text{Fe}(\text{II})$ com a temperatura encontram-se na tabela IV. Podemos observar que a mudança da proporção de $\text{Fe}(\text{II})$ envolve dois estágios: um primeiro, rápido, e outro mais lento que leva a 100% de retenção quando o tempo de aquecimento for suficientemente longo (fig.7).

As teorias propostas para o mecanismo de recozimento de amostras irradiadas partem da hipótese de que os fragmentos se recombinam aos pares. A velocidade de recombinação depende da proporção de fragmentos existentes no tempo t ⁽²⁸⁾. O tratamento de cinética de primeira ordem para o nosso caso seria:

$$-\frac{dX}{dt} = kX$$

onde X representa a fração das espécies ferrosas no instante t .

Apesar dos desvios experimentais serem bastante grandes, como seria de esperar para este tipo de reação na fase sólida, é quase óbvio (fig.14) que os resultados podem ser tratados como um processo cinéti-

co de primeira ordem. O valor de k , obtido do gráfico de $\ln(1 - X/X_0)$ contra o tempo de aquecimento, é a constante de velocidade da reação, característica de cada temperatura. A representação gráfica de $\ln k$ em função do inverso da temperatura absoluta multiplicada por R (constante dos gases) é uma reta (fig.15); tal resultado mostra que o processo cinético segue a equação de Arrhenius. A tangente desta reta, calculada pelo método dos mínimos quadrados, tem dimensão de energia e vale, neste caso, $4,3 \pm 0,3$ Kcal/mol.

A possibilidade de que esta cinética de primeira ordem esconda processos mais complexos sugere que estes dados sejam tratados seguindo outros métodos.

Fletcher e Brown⁽²⁹⁾ apresentaram um modelo heurístico para explicar os fenômenos ligados ao dano produzido por elétrons em semicondutores e em certos óxidos. Tal modelo tem sido utilizado para o estudo cinético de recozimento de amostras irradiadas: apresenta a vantagem de permitir o conhecimento da energia de ativação sem postular a ordem da reação. Segundo estes autores um mesmo grau de recozimento pode ser obtido para temperaturas diferentes para tempos de aquecimento corrigidos: são traçadas várias isotermas de retenção contra $\ln t$; a construção de uma única isoterma composta⁽²⁹⁾, é possível desde que se determine a correção de tempo entre uma temperatura de referência, e todas as outras. O gráfico dos valores das correções dos $\ln t$ contra $1/RT$ permite calcular a energia de ativação para o processo

As diversas isotermas estão mostradas na figura 16; a isoterma composta tendo a temperatura de 337°K como referência está na figu-

ra 17. O gráfico representando $\ln t$ contra $1/RT$ tem seus pontos ajustados a uma reta (fig.18); o método de mínimos quadrados dá para a energia de ativação $4,9 \pm 0,4$ Kcal/mol.

IV.3 *Discussão*

O aquecimento de amostras irradiadas de $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Acac})_3$ permitiu seguir a evolução das espécies presentes através de várias isotermas. A distribuição dos pontos experimentais, no gráfico de $\ln(1-X/X_0)$ contra o tempo de aquecimento (fig.14), em torno de uma reta indica que a reação de recozimento é de primeira ordem.

O valor da energia de ativação encontrado no gráfico de Arrhenius é comparável com aquele valor obtido a partir de uma análise dos pontos experimentais segundo o método de Fletcher e Brown. Como este último método de tratamento não postula a ordem da reação esta concordância atesta a validade da cinética de primeira ordem para o processo.

Os quelatos de $\text{Fe}(\text{II})$ são oxidados no processo de recozimento, o qual segue uma cinética de primeira ordem. Como admitimos que a transferência de eletrons é instantânea, a velocidade da reação deve estar sendo controlada pela difusão do agente oxidante.

Os dados experimentais deste trabalho indicam um valor para a energia de ativação de $4,6 \pm 0,4$ Kcal/mol. Este valor, certamente, representa somente uma ordem de grandeza deste parâmetro pois além das aproximações realizadas deve-se levar em conta as imprecisões nas avaliações das áreas de absorção nos espectros Mössbauer.

A ordem de grandeza da energia de ativação do processo de

recozimento por n3s encontrado 3 compar3vel com aquele para difus3o do proton em s3lidos⁽³⁰⁾. Portanto, concluimos que os estudos cin3ticos aqui realizados s3o compat3veis com o mecanismo proposto para o recozimento dos quelatos de Fe(III) irradiados que, de acordo com a eq.(2), p3gina 33, envolve uma rea3o de 3xido-redu3o no estado s3lido.

T A B E L A III

ESTUDO ISOTÉRMICO DO $\text{Fe}(\text{Acac})_3$ IRRADIADO

Temperatura	Tempo de Aquecimento (horas)	Fe(II) X%	X/X ₀	ln(1-X/X ₀)
302°K	0	27.8	1	
	2:00	25.6	.92	-2.53
	4:00	25.2	.91	-2.37
	8:00	24.8	.89	-2.23
	15:00	24.4	.88	-2.10
317°K	0	28.0	1	
	2:00	25.4	.91	- 2.38
	4:00	25.1	.89	- 2.26
	7:30	24.8	.88	- 2.16
	12:45	23.4	.85	- 1.80
	18:00	22.0	.82	- 1.72
337°K	0	37.0	1	
	3:30	33.0	.89	- 2.30
	4:20	30.8	.83	- 1.78
	6:50	32.0	.86	- 2.0
	8:40	30.5	.82	- 1.74
	12:45	29.4	.79	- 1.55
	16:30	28.7	.77	- 1.49
	17:45	27.5	.74	- 1.35
345°K	0	31.6	1	
	2:40	27.8	.88	- 2.13
	5:30	26.6	.84	- 1.84
	10:20	24.6	.78	- 1.50
	12:20	20.5	.65	- 1.05
	14:45	22.4	.71	- 1.24

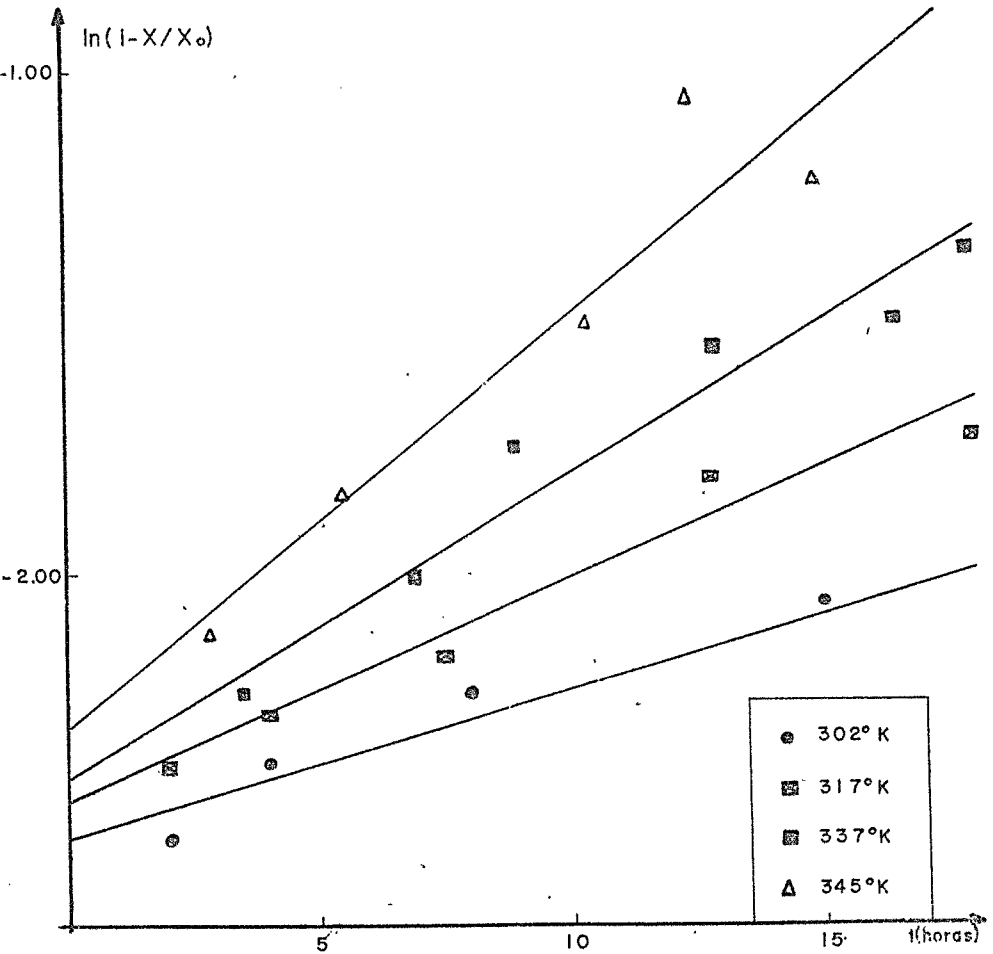


Fig.14 Gráfico de $\ln(1 - X/X_0)$ contra o tempo de aquecimento (horas). As retas foram determinados com ajuste de mínimos quadrados.

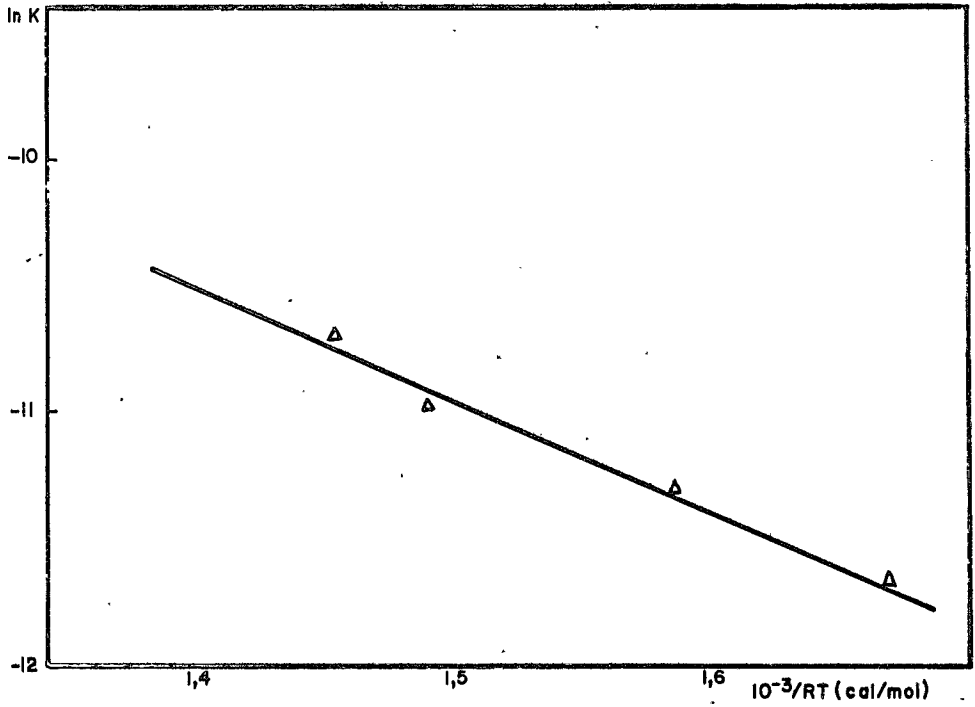


Fig. 15: Gráfico de Arrhenius: ln K contra 1/RT.

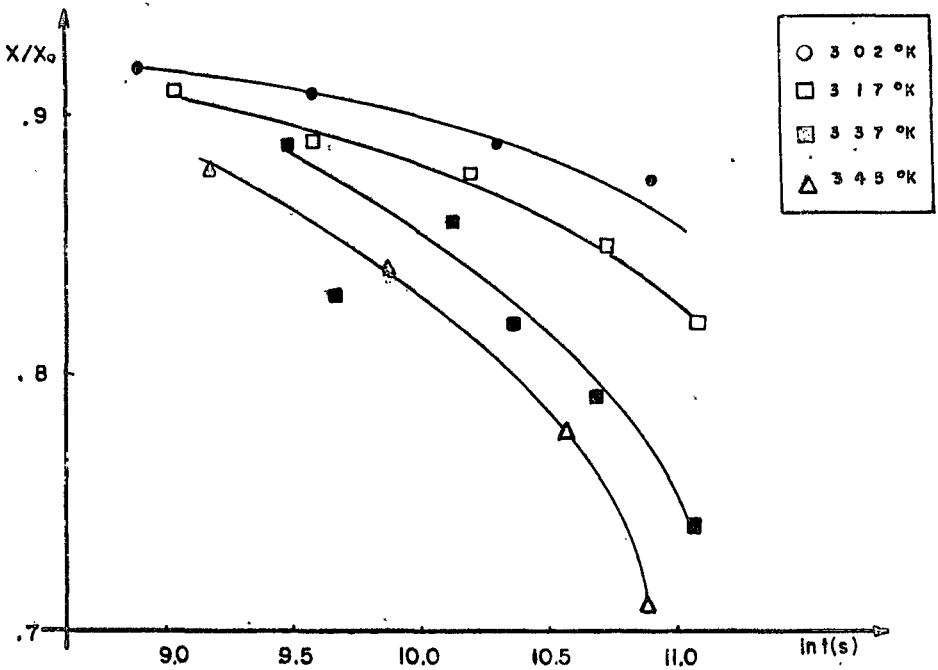


Fig.16 Isotermas da variaçao percentual de Fe(III) contra o logarítmo do tempo de aquecimento (segundos).

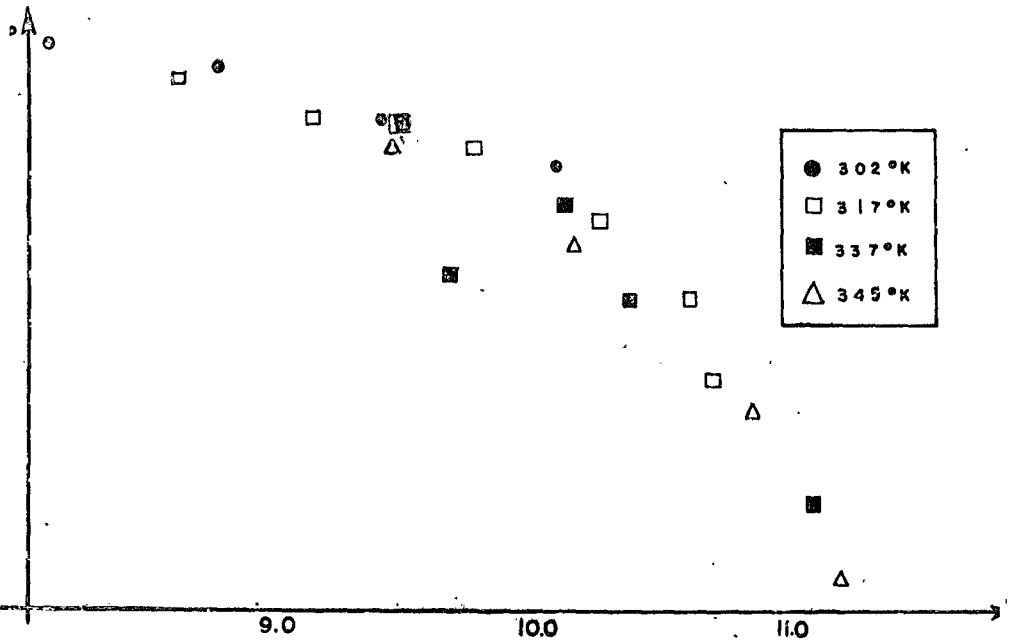


Fig.17: Isoterma composta para os tempos corrigidos.

ln t (s)

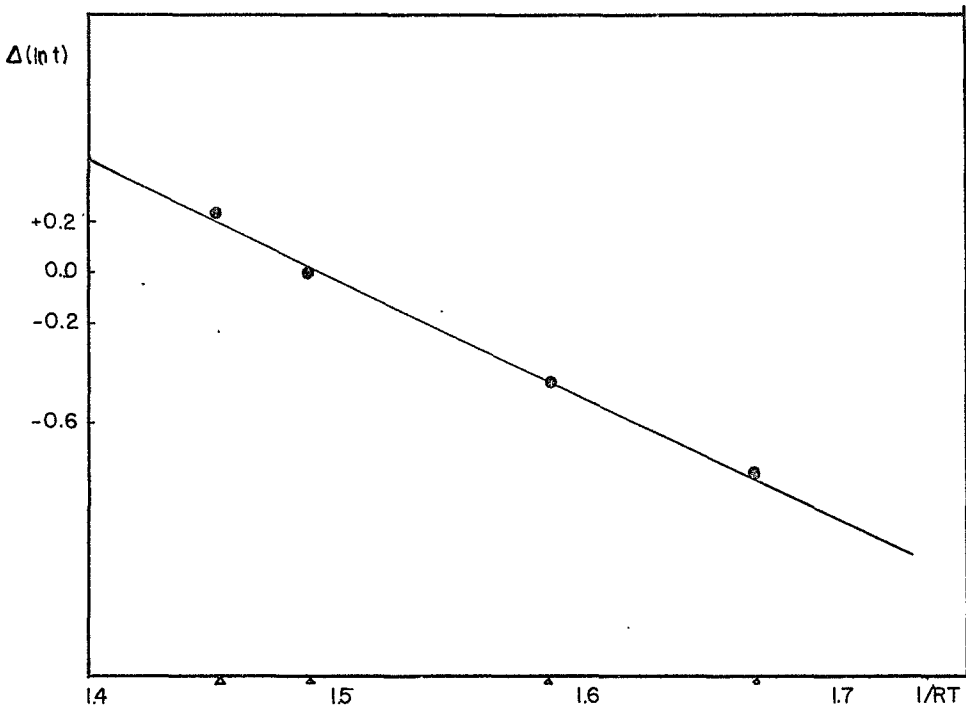


Fig. 18: Gráfico dos fatores de correção para os $\ln t$ contra $1/RT$.

V. HEXACIANETOS DE FERRO IRRADIADOS

Os resultados já apresentados mostram que o principal efeito da radiação nos quelatos é a redução do íon de ferro e a formação dos quelatos de Fe(II) correspondentes. O alto rendimento do processo de redução foi atribuído aos radicais livres H^{\cdot} , que possuem grande mobilidade na fase sólida. Os estudos cinéticos apresentam resultados compatíveis com esta hipótese.

Para investigar a importância dos radicais livres H^{\cdot} no processo de redução radiolítica, seria interessante comparar os efeitos da radiação em dois sistemas, quimicamente semelhantes, de modo que o referido radical só possa ser formado em um deles. Os ferricianetos do tipo $(M_3Fe(CN)_6 \cdot nH_2O)$ parecem ser o sistema mais indicado; alguns ferricianetos apresentam moléculas de água em sua rede cristalina; outros são anidros. Assim, a decomposição radiolítica da água nos radicais OH^{\cdot} e H^{\cdot} deve levar a uma redução do ferro somente nos complexos hidratados.

V.1 *Preparação dos Hexacianetos*

Os ferricianetos de Li, NH_4 e Rb são preparados pela dupla reação de decomposição do ferricianeto de prata e do cloreto do metal correspondente. O cloreto de prata assim precipitado deve ser filtrado e a solução restante, ao evaporar, leva a cristalização dos ferricianetos.

As amostras de ferri e ferrocianetos de sódio e ferricianeto de potássio utilizados neste trabalho foram obtidos comercialmente.

V.2 Estrutura dos Hexacianetos

Os ferricianetos de rubídio e potássio são isomorfos e cristalizam em sistemas pseudo-ortorrômbicos. Os ferricianetos alcalinos e de metais divalentes cristalizam em um sistema cúbico de faces centradas ($Fm\bar{3}m/Oh^5$)

Em todos os hexacianetos do tipo $M_2Fe(CN)_6$, o íon de ferro se encontra no centro de um octaedro formado pelos seis íons CN^- ligados pelos carbonos. Enquanto que os metais (M) estão em um octaedro formado pelos seis nitrogênios dos íons CN^- e em posições intersticiais.

Os carbonos dos íons CN^- geram um campo forte sobre o ferro, fazendo com que estes apresentem uma estrutura eletrônica assimétrica (t_{2g}^5), característica de complexos com configuração spin-fraco.

Os ferricianetos cristalizam com número variável de águas de cristalização⁽³²⁾, as quais podem se distribuir desordenadamente ou ter simetria definida na rede cristalina. A presença destas águas e de metais em posições intersticiais pode levar a distorção dos octaedros formados pelos íons CN^- , afastando a distribuição eletrônica da simetria esférica.

Os ferrocianetos correspondentes apresentam uma configuração t_{2g}^6 , bastante mais simétrica e, em geral, não mostram desdobramento das linhas do espectro Mössbauer⁽³³⁾.

V.3 Resultados Experimentais

A presença de moléculas de água de cristalização nos ferricianetos a serem irradiados foi cuidadosamente tratada com auxílio da espectroscopia de infra-vermelho. As irradiações e medidas seguiram procedimento análogo empregado com os quelatos. A estabilidade das espécies de ferro, formadas pela radiólise destes complexos, permitiu obter espectros Mössbauer a 295°K.

O resultado obtido com a irradiação do complexo de $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pode ser visto na figura 19. A identificação da nova linha que aparece no espectro Mössbauer do composto irradiado é feita comparando este espectro com o espectro Mössbauer do ferrocianeto correspondente (fig. 19-b). O espectro Mössbauer da amostra irradiada corresponde a superposição das linhas de absorção atribuídas aos complexos férrico e ferroso. Efeitos análogos foram observados irradiando os complexos hidratados de $\text{LiFe}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

A fração da amostra de ferricianeto de sódio irradiado, insolúvel em dimetilformamida, revelou um espectro Mössbauer análogo àquele apresentado pelo ferrocianeto. Estes resultados sugerem que o principal efeito da radiólise é a redução do íon $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{-3}$ para o íon $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{-4}$.

A sensibilidade da espectroscopia Mössbauer não é suficiente para detectar qualquer efeito de radiação nos ferricianetos não hidratados de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (fig.20) e $\text{Rb}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, mesmo para irradiações com doses bem mais altas. Por outro lado, a irradiação de soluções congeladas de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ produziu a redução do ferro, conforme podemos ver na figura 21.

Amostras de $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ foram irradiadas com doses de 10.000 Mrad sem que qualquer efeito de radiação modificasse seu espectro Mössbauer.

V.4 *Discussão*

Os resultados aqui apresentados não deixam dúvidas quanto a importância da radiólise da água de cristalização para a eficácia do mecanismo de redução nos ferrocianetos irradiados.

A redução dos complexos hidratados pode ser entendida a partir do seguinte esquema: o efeito primário da radiação envolve a decomposição radiolítica da água de cristalização em radicais OH^\cdot e H^\cdot . O radical H^\cdot , com grande mobilidade na fase sólida, reduz o complexo ferrocianeto. O comportamento oxidante do radical OH^\cdot é de menor importância quando na presença de íons férricos.

A ausência de qualquer efeito de radiação nos ferrocianetos hidratados pode ser atribuída ao alto potencial existente para a redução do íon de $\text{Fe}(\text{II})$ a $\text{Fe}(\text{I})$ e a baixa mobilidade do radical OH^\cdot que poderia oxidar o íon ferroso⁽³⁹⁾,

Estudo da espectroscopia Mössbauer de emissão em cobaltocianetos marcados com Co^{57} , foram realizados em outro laboratório⁽³⁵⁾. A análise dos espectros Mössbauer de emissão, que estão reproduzidos na figura 22, revela como "after-effects" espécies trivalentes de Fe^{57} cuja simetria é menor do que a do complexo original de cobalto. Estes resultados estão em aparente discordância com os efeitos da radiólise observados por nós nos ferrocianetos. Somente o cobaltocianeto de prata, que possui água de cristalização, apresenta uma espécie de Fe^{57} bivalente.

Quando discutimos a semelhança dos "after-effects" nos quelatos de cobalto com os efeitos de radiação, nos complexos isomorfos de ferro, admitimos que diferenças significativas ocorrem em ambos os processos. Por exemplo, os eletrons e raios-X emitidos durante a cascata Auger tem baixa energia e, portanto, só podem causar a radiólise dos primeiros vizinhos do íon de ferro. As moléculas de água nos hexacianetos se encontram afastadas dos íons centrais do metal de transição; assim, a dose de radiação que recebem durante a cascata Auger não é suficiente para levar a um rendimento apreciável de radicais H'. Este fato pode explicar a ausência de redução nas espécies de ferro formadas nos cobaltocianetos hidratados após a captura eletrônica no Co^{57} .

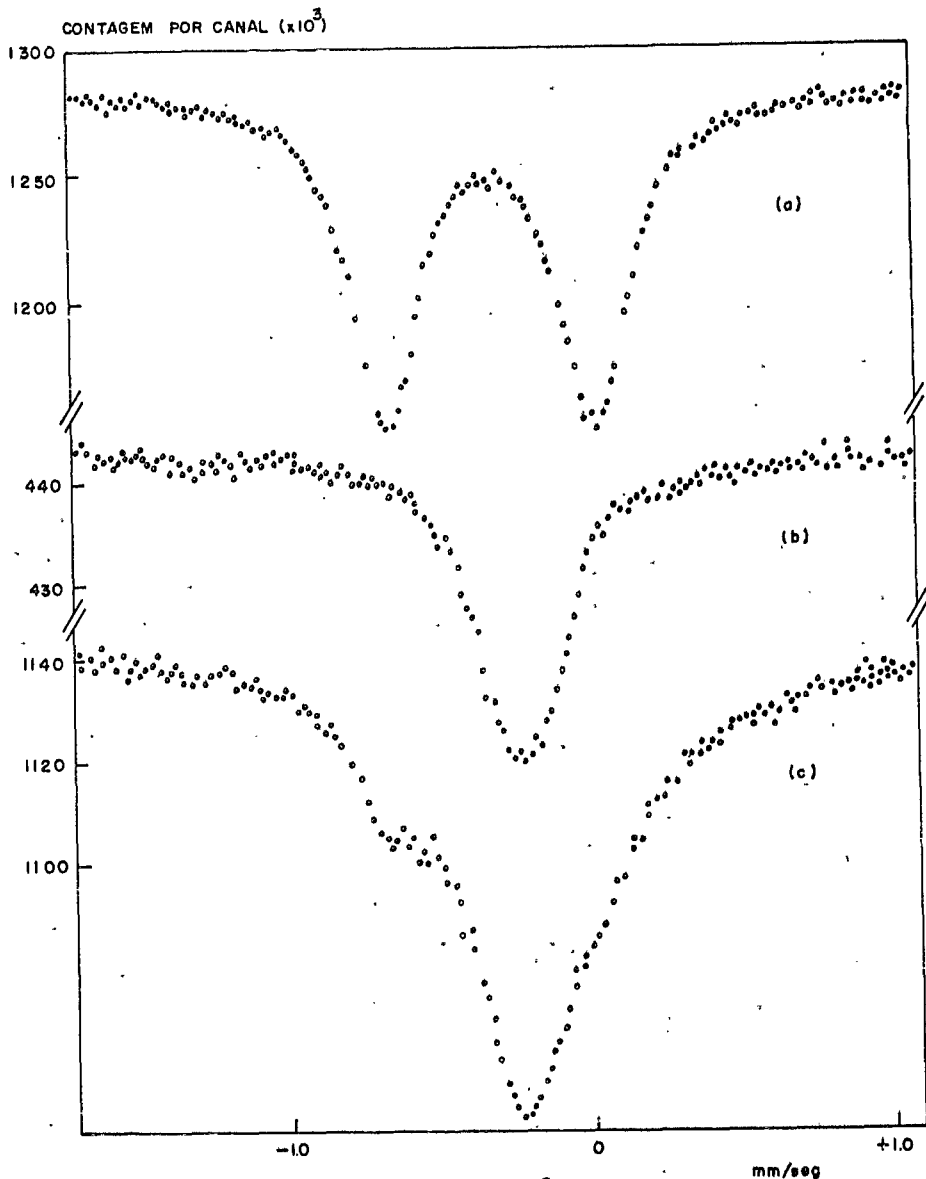


Fig. 19: Espectros Mössbauer de absorção a 295°K de:

a) $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ não irradiado; b) $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ não irradiado;

c) $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ irradiado 10µA/60 min.

CONTAGEM POR CANAL ($\times 10^3$)

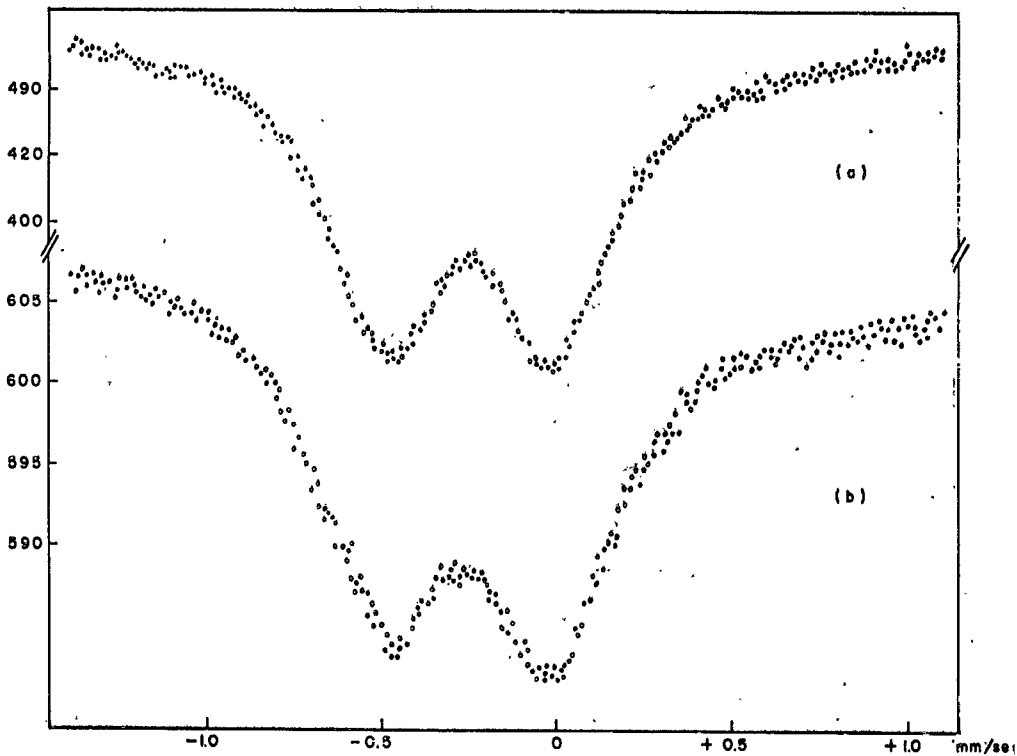


Fig. 20: Espectros Mössbauer de absorção a 80°K de:

- a) $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ não irradiado
- b) $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ irradiado com $20\mu\text{A}/60\text{ min.}$

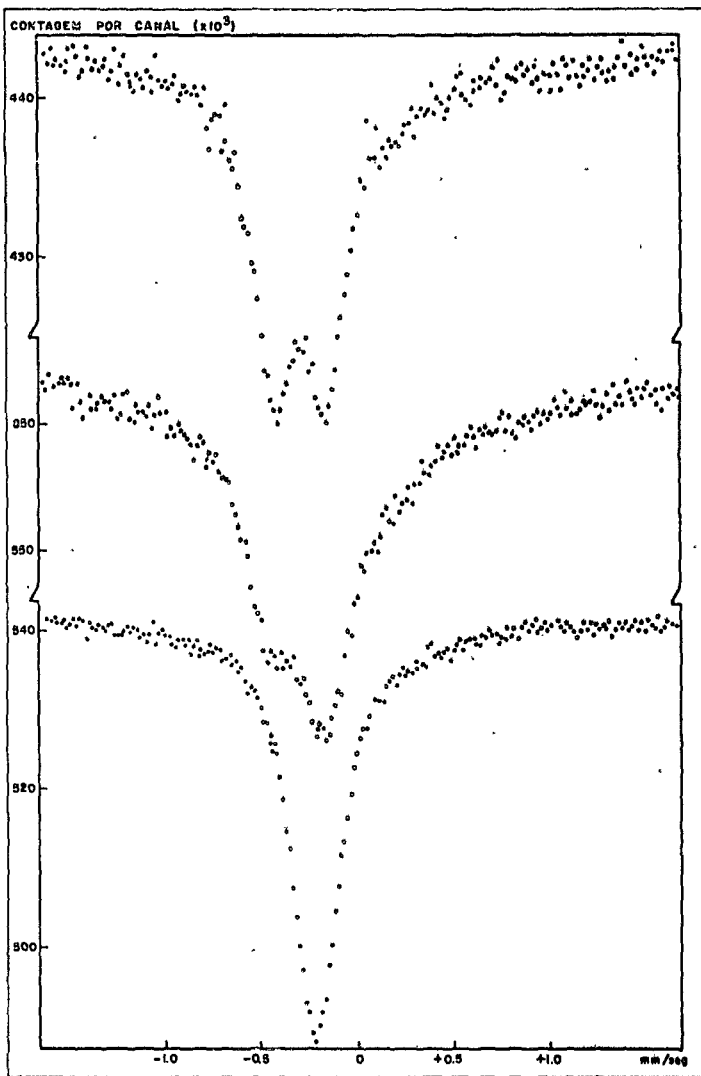


Fig.21 Espectros Mössbauer de absorção a 80^oK de:
a) $K_3Fe(CN)_6$ em solução aquosa não irradiada
b) $K_3Fe(CN)_6/H_2O$ irradiado com 10 μ A/60 min.
c) $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ não irradiado.

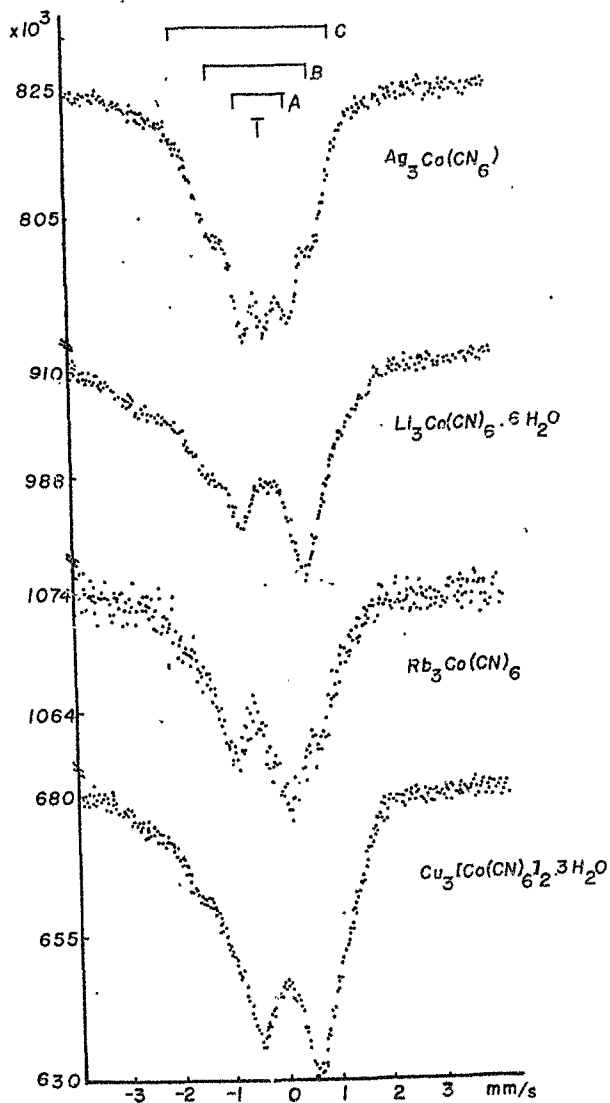


Fig. 22: Espectros Mössbauer de emissão de cobaltocianeto a 77°K (reproduzidos de referência 35).

VI. EFEITOS DA RADIAÇÃO EM FERRI E FERROCIANETOS DE PRATA

O comportamento do ferri e ferrocianeto de prata no que se refere a efeitos de radiação é diferente daquele apresentado pelos outros hexacianetos de ferro. Dedicaremos um capítulo para os estudos de efeitos de radiação nos complexos de $Ag_3Fe(CN)_6$ e $Ag_4Fe(CN)_6$.

VI.1 Síntese e Estrutura dos Ferricianetos

Os compostos de ferricianeto e ferrocianeto de prata foram preparados a partir de reações de $AgNO_3$ com $K_3Fe(CN)_6$ e $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$, respectivamente. O método de preparação envolve uma dupla reação de decomposição: quantidades estequiométricas dos sais de partida são dissolvidas separadamente em água destilada; o precipitado formado após a mistura das soluções é removida por filtragem e lavado sucessivamente.

O ferricianeto de prata cristaliza-se em estrutura cúbica de faces centradas, sendo que a prata, além de posições na cadeia tridimensional $NC - Fe - CN - Ag - NC$, ocupa duas posições intersticiais⁽³⁶⁾, conforme mostra a figura 23.

VI.2 Análise dos Resultados Experimentais

O espectro Mössbauer de amostra de $Ag_3Fe(CN)_6$ não irradiada é comparado com aqueles de complexos correspondentes irradiados com doses fracas e fortes (fig.24). Para doses fracas temos o aparecimento de duas novas linhas de ressonância com posições simétricas em relação ao dublete original: elas formam um dublete cuja separação em energia é superior aque

la encontrada no dublete original de $\text{Ag}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. Para doses mais altas a complexidade do espectro é acentuada (fig.24-c): além de uma assimetria não usual nas linhas dos dubletes presentes na amostra fracamente irradiada, temos o aparecimento de uma linha de absorção na região de $-0,17 \text{ mm/seg.}$

A comparação dos espectros de infra-vermelho das amostras irradiadas e não irradiadas de $\text{Ag}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ indica modificações nas frequências de vibrações dos íons CN^- : no espectro de infra-vermelho da amostra irradiada surgem novas bandas na região de 2.180 cm^{-1} e 2.080 cm^{-1} .

O complexo de $\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ mostra um comportamento semelhante ao do composto férrico: para doses fracas temos o aparecimento de duas novas linhas de ressonâncias que formam um dublete com aproximadamente o mesmo deslocamento isomérico do complexo original; para doses mais altas algumas linhas de absorção surgem nas regiões de velocidades maiores. O aquecimento da amostra fracamente irradiada, à temperatura ambiente, levou ao desaparecimento do dublete formado pela radiólise; tal fato impediu os estudos de infra-vermelho desta espécie.

VI.3 *Identificação dos Produtos da Radiólise nos Ferri e Ferrocianetos de Prata*

Os parâmetros Mössbauer das novas espécies presentes nos complexos férricos e ferrosos fracamente irradiados são característicos de pentacianetos substituídos, conforme podemos ver na tabela IV⁽³⁷⁾

T A B E L A IV

Parâmetros Mössbauer dos Pentacianetos de Ferro

Composto	ΔE_Q	δ
Fe(II)		
$\text{Na}_3 \text{Fe}(\text{CN})_5 \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	298 ^o K 0,67	- 0,17
$\text{Na}_4 \text{Fe}(\text{CN})_5 \text{NO}_2$	298 ^o K 0,85	- 0,18
$\text{Na}_5 \text{Fe}(\text{CN})_5 \text{SO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	298 ^o K 0,80	- 0,17
Espécie presente no		
$\text{Ag}_4 \text{Fe}(\text{CN})_6$ irradiado	80 ^o K 0,75	- 0,10
Fe(III)		
$\text{Na}_3 \text{Fe}(\text{CN})_5 \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	298 ^o K 1,78	- 0,17
$\text{Na}_3 \text{Fe}(\text{CN})_5 \text{NO}_2$	298 ^o K 1,78	- 0,18
Espécie presente no	298 ^o K 1,75	- 0,10
$\text{Ag}_3 \text{Fe}(\text{CN})_6$ irradiado	80 ^o K 2,05	- 0,17

Os estudos de infra-vermelho das amostras irradiadas de $\text{Ag}_3 \text{Fe}(\text{CN})_6$ vem reforçar a identificação sugerida pelos parâmetros Mössbauer, uma vez que as novas bandas de frequência também estão presentes nos pentacianetos substituídos de Fe(III)⁽³⁸⁾.

O grau de complexidade dos espectros Mössbauer para os complexos férrico e ferroso irradiados com doses maiores sugere que o processo de decomposição radiolítica tem prosseguimento dando origem a novas

espécies. Os parâmetros Mössbauer de estrutura hiperfina dessas novas espécies são mais facilmente identificados para o $\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ irradiado: é com segurança que atribuímos a formação do íon de Fe(II) de spin forte como sendo produto do prosseguimento do processo de decomposição radiolítica. (fig.25).

A assimetria dos dubletes correspondentes ao $\text{Ag}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ e à espécie tipo pentacianeto, presentes nos espectros Mössbauer à 80°K das amostras fortemente irradiadas, desaparece nos espectros à $4,2^\circ\text{K}$. Isto sugere que tal assimetria deve estar associada à uma espécie que sofre desdobramento magnético à $4,2^\circ\text{K}$; o deslocamento isomérico que lhe seria atribuído é de $0,4 \text{ mm/seg}$. Baseados na análise dos espectros à $4,2^\circ\text{K}$ e nas atribuições feitas para o composto ferroso sugerimos que a continuação da decomposição radiolítica no $\text{Ag}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ leva a formação de espécie de Fe(III) de spin-forte e de uma espécie reduzida. (fig.26).

VI.4 Tratamento Térmico de Ferricianetos de Prata

O aquecimento térmico do ferricianeto de prata induz a uma decomposição térmica cujos produtos são equivalentes àqueles da decomposição radiolítica.

O estudo cinético da decomposição térmica do ferricianeto de prata pode dar informações sobre o processo de formação de espécie tipo pentacianeto. Estamos, porém, limitados nas temperaturas e tempos de aquecimento das amostras; por um lado, valores mínimos destes parâmetros para que haja um rendimento mensurável de espécie tipo pentacianeto; por outro lado, evitar que a decomposição atinja outros estágios o que torna

os espectros Mssbauer complexos.

Amostras de $Ag_3Fe(CN)_6$ foram aquecidas em vácuo, por tempos fixos, a temperaturas compreendidas no intervalo de $370^\circ K$ a $420^\circ K$. Os espectros Mssbauer de absoro foram analisados com programa de computador. A proporo X de espécies tipo pentacianeto, formadas por aquecimento, foi determinada através da razo da área do dublete desta espécie e a área total de absoro. Esta atribuio implica no mesmo fator de Lamb-Mssbauer para a espécie original e para aquela que provem da composio térmica.

T A B E L A V

Decomposio térmica do $Ag_3Fe(CN)_6$

X: proporo das espécies tipo pentacianeto

Temperatura de aquecimento	Tempo de aquecimento		de aquecimento	
	X%	$\ln(-\ln x)$	X%	$\ln(-\ln x)$
$373^\circ K$	6.8	.99	10.0	.83
$391^\circ K$	8.9	.88	12.6	.73
$400^\circ K$	12.5	.73	15.2	.63
$413^\circ K$	14.2	.67	18.9	.51

Admitimos que o processo obedece a uma cinética de primeira ordem e construímos o gráfico de $\ln(-\ln x)$ contra $1/KT$, o qual confirmando a nossa hipótese d uma reta (fig.27). A tangente desta re-

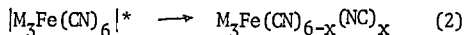
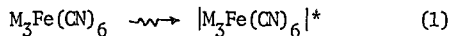
ta tem dimensão de Kcal/mol e é a energia de ativação para o processo.

Tomando a média dos valores da tangente, obtidos para os dois tempos com ajuste de mínimos quadrados, teremos para a energia de ativação do processo 2.5 ± 0.5 Kcal/mol.

VI.5 *Discussão*

As espécies tipo pentacianeto foram observadas apenas na decomposição radiolítica térmica dos complexos de ferri e ferrocianeto de prata; isto nos leva a atribuir a sua formação as características da prata. Esta hipótese deve ser reformulada quando analisamos os espectros Mössbauer de emissão (fig.23) de cobaltocianetos de vários metais. Como consequência da cascata de Auger temos a formação de espécies tipo pentacianeto e outras ainda com simetria mais baixa. Vamos, portanto, admitir que a radiação pode levar a formação de tais espécies em todos os ferricianetos, porém sua estabilidade vai depender do cation envolvido. Assim, a observação dos complexos tipo pentacianeto, nos espectros Mössbauer de amostras de ferri e ferrocianetos irradiados, deve estar associada com características específicas da prata.

A semelhança dos parâmetros Mössbauer destas espécies quando comparados com aqueles dos complexos tipo pentacianeto na tabela IV sugerem que o sexto ligante do ferro, se existir, deve ser análogo ao nitrogênio na amônia. Portanto, o seguinte mecanismo será proposto para a formação das espécies de simetria mais baixa induzidas pela irradiação nos hexacianetos de ferro.



ou seja: a energia de excitação depositada na molécula pode causar a inversão de uma ou mais ligações dos íons CN^- com o ferro; a formação de ligações isociânicas, por efeito de radiação, já foi observada por RPE⁽⁴⁰⁾.

A estabilidade da ligação invertida do íon CN^- depende do comportamento do metal M frente a uma ligação com o carbono deste íon. A característica da prata monovalente em se ligar indiferentemente ao carbono ou nitrogênio do íon CN^- faz com que a ligação invertida seja estável⁽⁴¹⁾. A distorção do octaedro formado pelos íons CN^- deve permitir que tal inversão ocorra preferencialmente no cianeto menos ligado. O aparecimento de espécies de spin-forte para o ferro na continuação da decomposição radiolítica deve estar associada a um valor de x na eq(2) tal que o campo dos ligantes sobre o ferro passe a ser fraco.

A possibilidade de que a formação das espécies tipo pentacianeto seja devido a perda de um íon CN^- pela molécula é afastada por duas razões:

- sua ocorrência apenas na presença do cation de prata sugere que este metal participa no processo;
- a energia de ativação para sua formação é pequena quando comparada com a energia de ligação de um íon CN^- .

O mecanismo que propomos para a formação das espécies tipo pentacianeto que envolve uma isomerização do tipo $Ag_3Fe(CN)_6 \rightarrow Ag_3Fe(CN)_5NC$ e utiliza indistintamente a energia de excitação depositada na molécula

seja por aquecimento seja por irradiação.

Uma isomerização total foi encontrada para amostras do tipo KFeCr(CN)_6 contendo a cadeia $\text{CN} - \text{Fe}^{\text{II}} - \text{NC} - \text{Cr}^{\text{III}} - \text{CN}$. O aquecimento produz KCrFe(CN)_6 que contém o Fe(II) no octaedro dos carbonos e o Cr(III) no octaedro dos nitrogênios. Estudos cinéticos revelaram que a energia de ativação para esta isomerização é de 17 Kcal/mol. Do ponto de vista energético a troca do Fe^{+2} pelo Cr^{+3} e a inversão da ligação dos seis íons CN^- são equivalentes. Assim podemos argumentar que a energia de ativação para inverter a ligação de um íon CN^- é de aproximadamente 2,8 Kcal/mol. Não foi possível observar qualquer estado intermediário da isomerização deste complexo⁽⁴²⁾.

O valor que encontramos para a energia de ativação do processo de formação do $\text{Ag}_3\text{Fe(CN)}_5\text{NC}$ é de 2,5 Kcal/mol, bem próximo daquela deduzido dos resultados de Schriver⁽⁴²⁾ 2,8 Kcal/mol. Além disso a continuação do processo de decomposição, térmica e radiolítica, sugere que observamos um estágio intermediário da isomerização.

O processo de redução do ferricianeto-Ag não está resolvido. A sua ocorrência, por efeito da radiação, poderia ser atribuída à ação da prata metálica então formada⁽⁴³⁾. O aparecimento da espécie reduzida, tanto na irradiação como no aquecimento da amostra de ferricianeto-Ag, é precedido da formação do complexo de $\text{Ag}_3\text{Fe(CN)}_5\text{NC}$. A aparente ausência de interação quadrupolar naquela espécie sugere que estamos em presença do íon Fe(CN)_6^{-4} e não do íon $|\text{Fe(CN)}_5\text{NC}|^{-4}$.

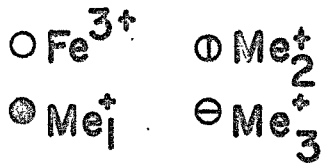
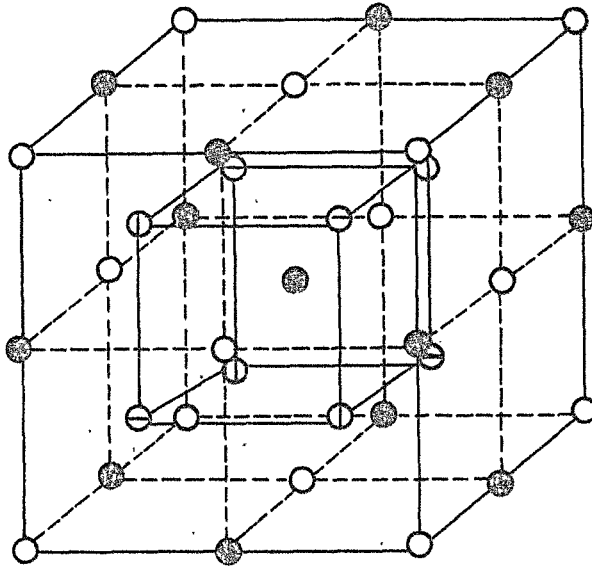


Fig.23 Estrutura cristalina do complexo de $\text{Ag}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$.
A unidade estrutural é o grupo $\text{AgFe}^{\text{III}}(\text{CN})_6$.

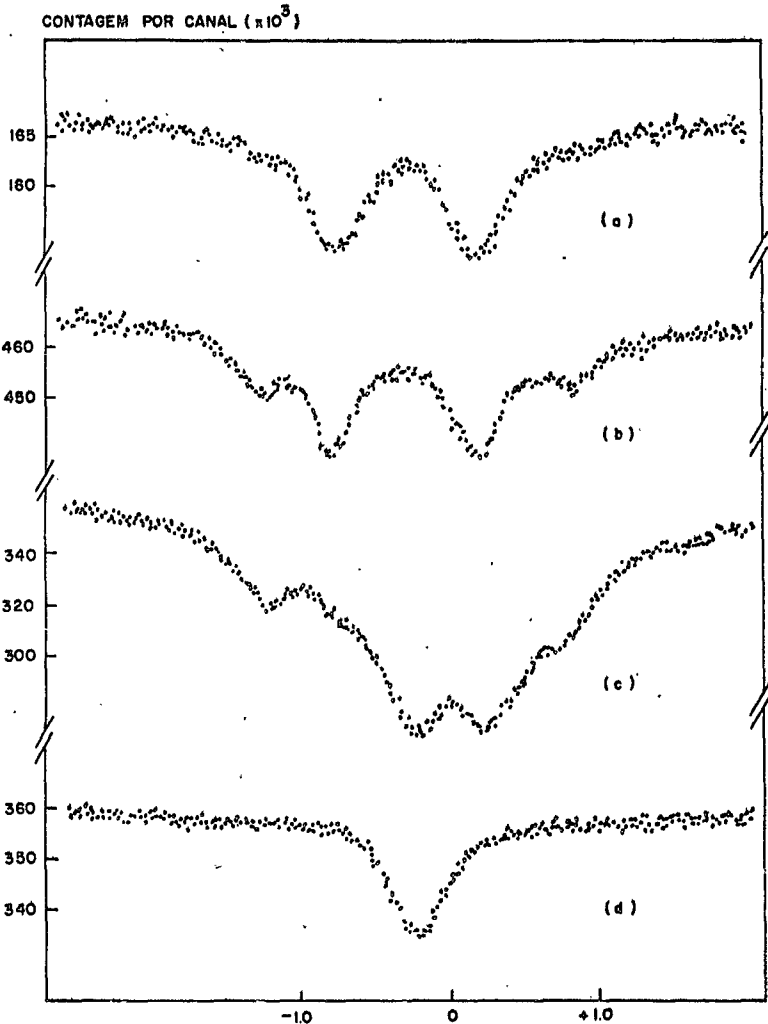


Fig. 24: Espectros Mssbauer de absoro a 80^oK: mm/seg

- a) $\text{Ag}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ não irradiado
- b) $\text{Ag}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ irradiado com 10 μA /30 min.
- c) $\text{Ag}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ irradiado com 20 μA /60 min.
- d) $\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ não irradiado

CONTAGEM POR CANAL (X 10³)

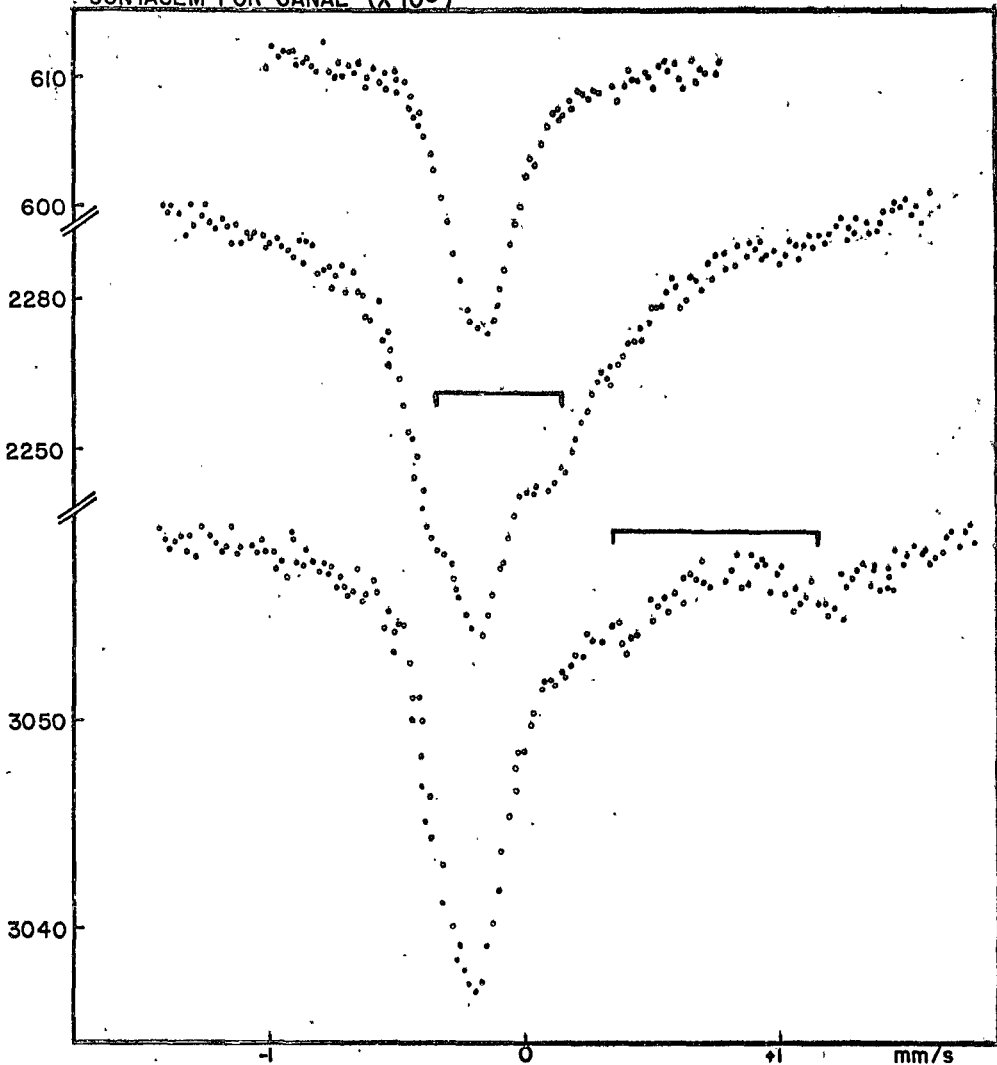


Fig.25 Espectros Mössbauer de absorção a 80°K de $Ag_4Fe(CN)_6$:

- a) não irradiado;
- b) irradiado com 10 μ A/min;
- c) irradiado com 20 μ A/60 min.

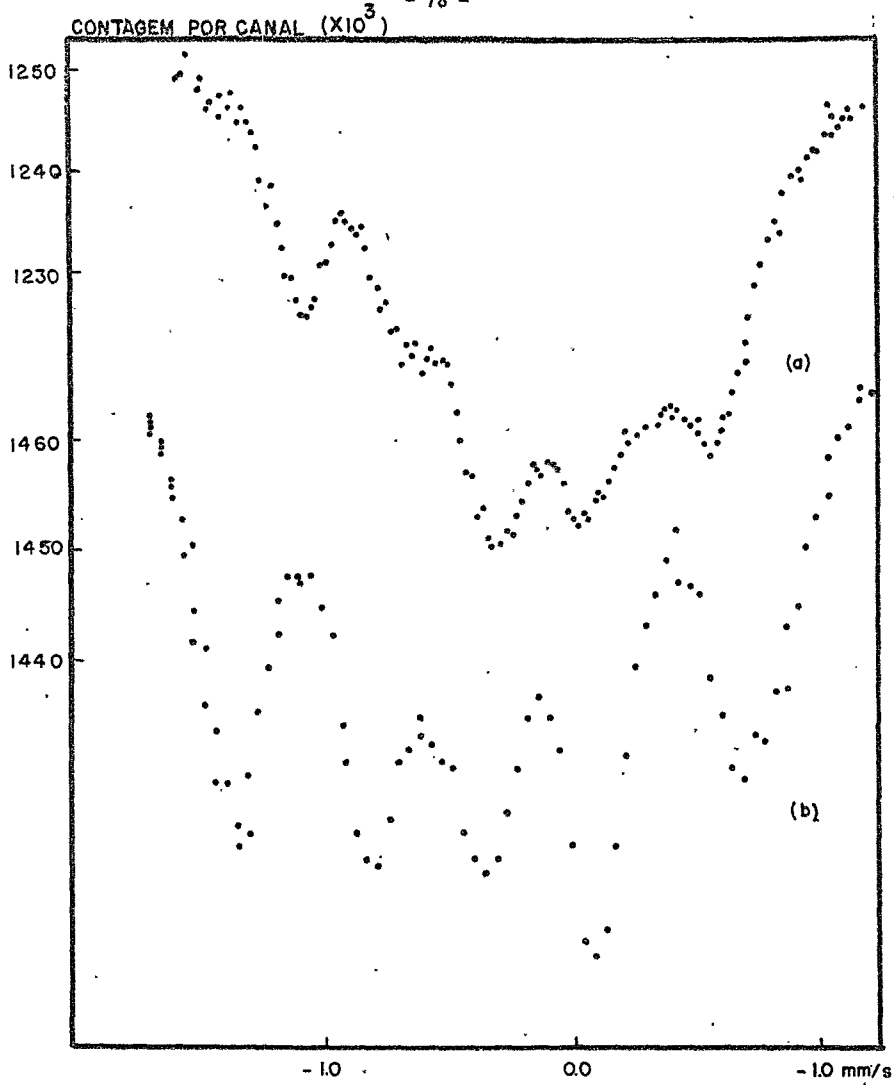


Fig.26 Espectro Mössbauer de absorção do $Ag_3Fe(CN)_6$ irradiado
a) a 295°K; b) a 4,2°K.

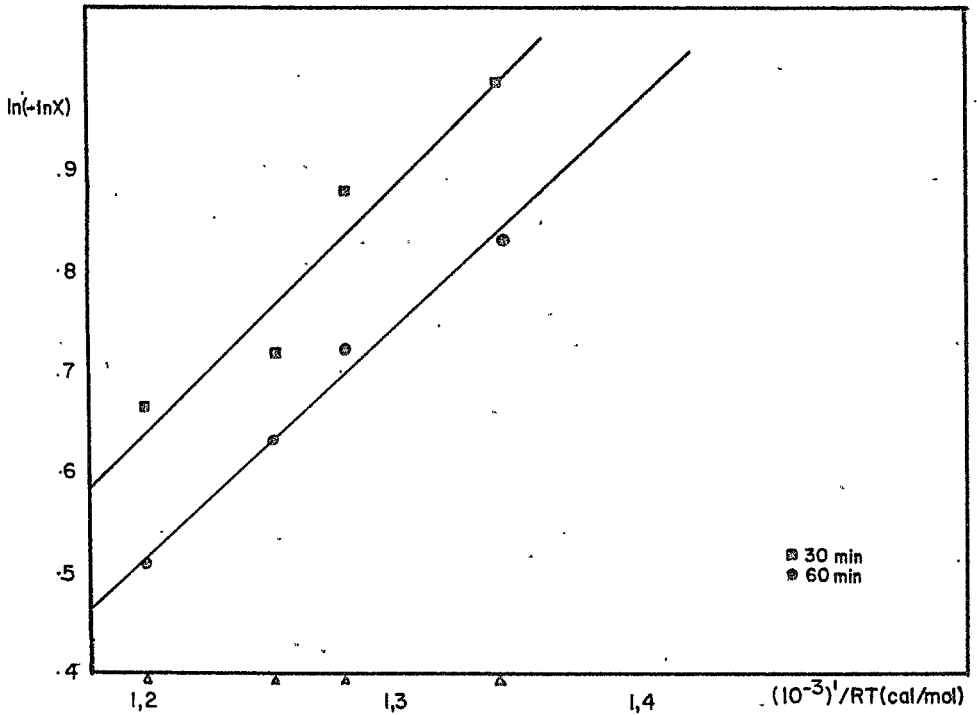


Fig.27 Gráfico do $\ln(-\ln x)$ contra $1/KT$ para aquecimento de $\text{Ag}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ por 30 e 60 minutos.

CONCLUSÃO

Os efeitos de radiação em quelatos de Fe(III) mostram que o mecanismo de formação de espécies anômalas de Fe^{57} em compostos de cobalto trivalente, com ligantes complexos, envolve a radiólise destes ligantes. O principal efeito da radiólise é a redução do complexo trivalente para o composto bivalente correspondente⁽⁴³⁾.

O mecanismo proposto está baseado na formação e rápida aniquilação de radicais livres H^{\bullet} ⁽⁴⁴⁾. O estudo cinético do annealing do acetilacetato de Fe(III) irradiado se mostrou consistente com este mecanismo.

Uma evidência do papel desempenhado pelo radical H^{\bullet} na redução radiolítica foi obtida estudando compostos de ferricianetos⁽⁴⁵⁾. O estudo de efeitos de radiação nestes sistemas mostrou que o íon $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$ é reduzido a $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$, somente quando existem moléculas de água na rede cristalina. A ausência de efeitos de radiação nos ferro-cianetos sugere que o radical OH^{\bullet} , devido a sua menor mobilidade, tem menor importância nas reações de oxido-redução na fase sólida.

Considerando a análise comparativa dos espectros de emissão de cobaltocianetos⁽³⁵⁾ e dos espectros de absorção de ferricianetos irradiados, concluímos que para estes sistemas o processo de auto-irradiação devido a cascata Auger não é equivalente àquele simulado por uma fonte de irradiação externa.

A presença do cation de prata nos complexos de ferricianetos

permite a observação de efeitos de radiação bastante originais como a de complexos tipo pentacianetos. Com base nas características peculiares da prata monovalente frente a ligação com os íons CN^- propomos que o pentacianeto formado tanto por radiólise como por aquecimento é o complexo $\text{Ag}_3\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NC}$ e seu correspondente ferroso. A energia de ativação necessária para a formação deste complexo foi determinada por estudos cinéticos como sendo $2,5 \pm 0,4$ Kcal/mol. As espécies formadas pelo prosseguimento da decomposição radiolítica e térmica destes complexos sugerem que os pentacianetos são um estágio intermediário na isomerização total.

REFERÊNCIAS

1. R.L.Mössbauer - Z.Phys. 151, 124 (1958).
Z.Naturforsch, 14a, 211 (1959).
2. H.Frauenfelder - "The Mössbauer Effect", W.A.Benjamin, N.Y.(1962).
3. G.K.Wertheim, Accounts Chem.Res., 4, 110, 373 (1971).
J.P.Adloff e J.M.Friedt - "Mössbauer Spectroscopy and its Applications" p.301. Proceedings of a panel, Viena, maio de 1971 (Publicação da Agência Internacional de Energia Atômica, 1972).
4. H.Pollack - Phys.Stat.Sol., 2, 720 (1962).
5. A.Nath, M.P.Klein, W.Künding e D.Lichtenstein - Radiation Effect, 2, 211 (1970).
'Mössbauer Methodology 5, p.163, Plenum Press, N.Y. (1970).
6. S.Wexler - "Actions Chimiques e Biologiques des Radiations", M. Haissinsky, 8, 103, Paris (1965).
A.H.Snell - " α , β and γ -Spectroscopy", K.Siegban, Interscience N.Y. (1964).
7. G.K.Wertheim e D.N.E.Buchanan - Chem.Phys.Letters, 3, 87 (1969).
P.Gütlich, S.Odar, B.W.Fitzsimmons e N.E.Erickson - Radiochem.Acta, 10, 147 (1968).
8. H.Sano e F.Hashimoto - Bull.Chem.Soc., Japão, 38, 1565 (1965).
9. G.K.Wertheim - "Mössbauer Effect: principle and applications", Acad.Press, N.Y. (1964).
R.H.Herber, V.I.Goldanskii - "Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy", Acad.Press, N.Y. (1968).
N.N.Greenwood, T.C.Gibb - "Mössbauer Spectroscopy", Chapman and Hall Ltd. London (1971).
10. L.R.Walker, G.K.Wertheim e V.Jaccarino - Phys.Rev.Letters, 6, 98 (1961).
11. J.Danon - I.A.E.A. Technical Reports n° 50, Viena (1966).

12. R.M.Golding - "Applied Wave Mechanics", Van Nostrand Reinhold (1969).
13. H.L.Schl fer e G.Gliemann, "Basic Principles of Ligand Field Theory", Interscience, N.Y. (1969).
14. G.M.Bancroft, M.J.Mays e B.E.Prater - J.Chem.Soc. A, 956 (1970).
15. A.Cruset - Tese, Universidade Louis Pasteur, Strasbourg, França (1972).
16. T.G.Spiro e P.Saltman, "Structure and Bonding", 6,132, Springer-Verlag, Berlin (1969).
17. P.Pascal, "Nouveau Traite de Chimie Minerale", XVIII, p.173, Masson Paris (1959).
18. J.J.Spijkerman, L.H.Hall e J.L.Lambert - J.Am.Chem.Soc., 90, 2039 (1968).
19. L.M.Epstein - J.Chem.Phys., 36, 2731 (1962).
20. J.W.G.Wignall - J.Chem.Phys., 644, 2462 (1966).
21. R.L.Collins, R.Petit e W.A.Backer - J.Inorg.Nucl.Chem., 28, 1001 (1966).
22. D.N.E.Buchanan - J.Inorg.Nucl.Chem., 32, 3531 (1970).
23. N.Saito, T.Tominaga e T.Morimoto - J.Inorg.Nucl.Chem., 32, 2811 (1970).
24. G.M.Bancroft, K.G.Dharmawardena e A.J.Stone - Chem.Comm.6 (1971).
25. V.V.Voevodsky - Actions Chim.Biol.Radiations, 6, 72 (1963).
B.Smaller e M.S.Matheson - J.Chem.Phys., 28, 1169 (1958).
26. K.Tsuji, S.Tazuke, K.Hayashi e S.Okamura - J.Phys.Chem., 73, 2345 (1969).
I.A.V.Butler e A.B.Robins - Nature 195, 673 (1962).
27. J.H.Green e A.G.Maddock - Nature 164, 788 (1949).
J.I.Vargas - Tese, Universidade Federal de Minas Gerais (1964).
28. P.Hannaford e J.W.Wignall - Phys.Stat.Sol., 35, 809 (1969).

29. W.L.Brown, R.C.Fletcher e S.Machlup - Phys.Rev., 90, 709 (1953).
R.C.Fletcher e W.L.Brown - Phys.Rev., 92, 585 (1953).
B.Meriadec - Tese, Universidade de Paris, França (1969).
30. M.Haissinky - Act.Chim.Biolog.Radiations XIII, p.120, Masson,
Paris (1969).
31. C.Gottfried, J.G.Nagelschmidt - Zeits.Kristallogr., 73, 357(1930).
32. K.Maer, M.L.Beasley, R.L.Collins e W.O.Milligan - J.Am.Chem.Soc.,
90, 3201 (1968).
33. M.J.Evans e D.J.Black - J. of Phys.C, 181 (1970).
34. J.M.Friedt e J.P.Adloff - C.R.Acad.Sci.Ser.C, 264, 1356 (1967).
J.M.Friedt e J.P.Adloff - C.R.Acad.Sci.Ser.C, 2684, 1342 (1969).
35. J.P.Sanchez - Tese, Universidade Louis Pasteur, Strasbourg, França
(1972).
36. C.Dragulescu e P.Tribunescu - Rev.Roumaine Chim., 11, 705 (1966).
37. N.L.Costa, J.Danon e R.M.Xavier - J.Phys.Chem.Solids, 23, 1783
(1962).
N.N.Greenwood e T.C.Gibb, "Mössbauer Spectroscopy", p.183 - Chapman
e Hall Ltd., London (1971).
38. L.Tosi e J.Danon - J.Inorg.Chem., 3, 150 (1964).
39. Deo Raj - comunicação pessoal.
40. A.O.Caride, S.I.Zanette e J.Danon - J.Chem.Phys., 52, 4911 (1970).
41. N.Y.Sidgwick "The Chemical Elements and their Compounds", 116,
Oxford Univ.Press, London (1951).
42. D.B.Brown, D.F.Schrifer e L.H.Schwartz - Inorg.Chem., 7, 77 (1968).
43. J.M.Friedt, E.Baggio-Saitovitch e J.Danon - Chem.Phys.Letters 7,6,
603 (1970).
44. E.Baggio-Saitovitch, J.M.Friedt e J.Danon - J.Chem.Phys., 56, 3
(1972).
45. E.Baggio-Saitovitch, D.Raj e J.Danon - Chem.Phys.Letters, 17, 1, 74
(1972).

I N D I C E

Agradecimentos	1
Introdução	3
I - Espectroscopia Mössbauer	9
1. Parâmetros Mössbauer e estados de oxidação do ferro	11
II - Parte Experimental	17
1. Espectrômetro Mössbauer	17
2. Criostato - sistema de baixas temperaturas	18
3. Características do acelerador linear de eletrons	20
4. Sistemática das medidas e irradiações	20
5. Estudos de aquecimento e recozimento	21
6. Proporção das espécies de Fe(II) e Fe(III) presentes nas amostras irradiadas	21
III - Quelatos de Fe(III) irradiados	27
1. Preparação dos quelatos de Fe(III)	27
2. Estrutura dos quelatos de Fe(III)	28
3. Resultados experimentais	29
4. Identificação dos produtos de radiólise	29
5. Efeitos de recozimento nos quelatos irradiados	31
6. Comparação entre os efeitos de radiação e "after-effects" em quelatos trivalentes	32
7. Discussão	32
IV - "Annealing" isotérmico de quelatos irradiados	47
1. Procedimento experimental	48
2. Resultados	49

3. Discussão	51
V - Hexacianetos de ferro irradiados	59
1. Preparação dos hexacianetos	59
2. Estrutura dos hexacianetos	60
3. Resultados experimentais	61
4. Discussão	62
VI - Efeitos de radiação em ferri e ferrocianetos de prata	67
1. Síntese e estruturas dos ferricianetos	67
2. Análise dos resultados experimentais	67
3. Identificação dos produtos de radiólise nos ferri e ferrocianetos de prata	68
4. Tratamento térmico de ferricianetos de prata	70
5. Discussão	72
Conclusão	81
Referências	85