

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA



CBPF

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

COLEÇÃO GALILEO: TEXTOS DE FÍSICA

II. MONOGRAFIA

CBPF-MO-002/88

ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER NOS SULFETOS DE FERRO

por

T.P. ARSENIO; C.A. TAFT e V.K. GARG

SUMÁRIO

I	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER NOS SULFETOS DE FERRO	Pág.
1.1	<u>Introdução</u>	1-2
1.2	<u>Alkali-ditioferratos</u>	2-21
1.3	<u>Minerais contendo ferro e enxofre</u>	22-37
1.4	<u>Grupo dissulfeto</u>	38
1.4.1	Pirita e Marcassita	38-42
1.4.2	Teoria e Análise do Gradiente de Campo Elétrico	42-50
1.5	<u>"Sphalerite" e "Wurtzite"</u>	50-3
1.6	<u>Minerais com estrutura do tipo arseneto de ní- quel</u>	53-5
1.7	<u>Grupo de camadas de sulfetos</u>	55-7
1.8	<u>Grupo com excesso de metal</u>	57-60
1.9	<u>Minerais "Thiospinel"</u>	60-2
1.10	<u>Outros sulfetos contendo cobre</u>	62-5
1.11	<u>Compostos Ba-Fe-S</u>	65-9
1.12	<u>Outros sulfetos com propriedades interessantes.</u>	69-75
	REFERÊNCIAS.....	76-99

1 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER NOS SULFETOS DE FERRO

1.1. Introdução

Os sistemas contendo ferro e enxofre estão amplamente distribuídos na natureza, presentes na vida animal, vegetal, mineral e aparecendo como materiais semicondutores, metais, isolantes e de potencial energético. Diferentes formas de proteínas ferro-enxofre aparentam estar presentes em todos os organismos. Nesta ubiquidade reside principalmente a importância dos sulfetos de ferro¹⁻³⁸².

A vida do homem na Terra está vinculada à existência de elementos naturais e sintéticos, entre os quais pode-se destacar o ferro que é um dos mais abundantes elementos de transição na crosta terrestre, e que aparece frequentemente em ligações químicas com outros elementos dos quais o enxofre é um dos mais importantes. A união dos elementos ferro-enxofre em diferentes estados de oxidação e diferentes formas de ligação e coordenação química e de estruturas cristalinas e eletrônicas, resulta numa grande diversidade de sistemas que caracterizam os materiais que constituem a base para a vida na Terra.

Na Fig. 1 pode-se ver que estes sulfetos de ferro dão lugar a monocristais, minerais, semicondutores, isolantes, metais, ferroelétricos e proteínas, que estão presentes na vida vegetal e animal com importantes funções fisiológicas, assim como materiais energéticos, de valência mista, unidimensional amorfo e outros sistemas que apresentam diversas formas de magne -

tismo e propriedades elétricas. Estes sistemas têm aplicações industriais, energética e no campo da eletrônica, sendo, portanto, de grande importância na sociedade moderna. Sem um suprimento adequado de materiais naturais e sintéticos para a indústria eletrônica e energética não existiria vida na Terra como conhecemos atualmente. As ubíquas proteínas de ferro-enxofre além de participarem também em importantes funções como respiração e fotossíntese, também aparentam ter uma participação importante no processo de evolução da vida na Terra.

Na última década cresceu rapidamente nossa compreensão das funções biológicas e propriedades moleculares das proteínas de ferro-enxofre. Os autores deste trabalho também investigaram intensamente na última década, em colaboração com outros grupos de pesquisadores, sobre os sulfetos de ferro sintetizados no Laboratório do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (sulfetos química e estruturalmente parecidos com as proteínas) usando para as pesquisas as mesmas técnicas e modelos teóricos usados no desenvolvimento do campo de pesquisa sobre as proteínas de ferro-enxofre^{1-22,26-27}. Em particular a Espectroscopia Mössbauer tem sido uma ferramenta muito importante nas pesquisas sobre as propriedades físico-químicas, elétricas e magnéticas dos sulfetos de ferro. Este trabalho é uma revisão da extensa literatura de pesquisa científica sobre os sulfetos de ferro e inclui os trabalhos desenvolvidos pelo nosso Grupo de Pesquisa^{1-22,26,27}.

1.2 Alkali-ditioferratos

Os detalhes da preparação de uma série de compostos

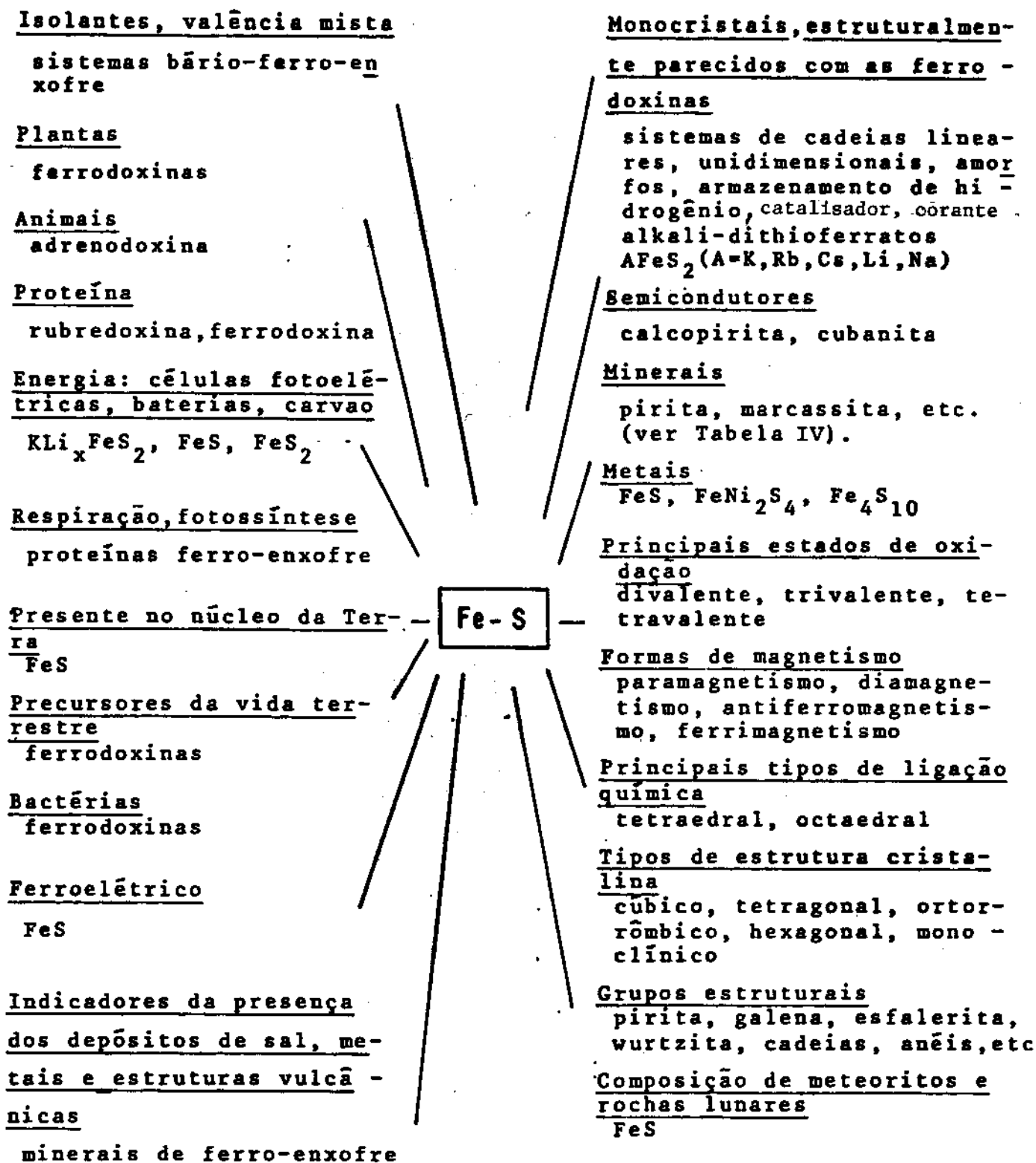
SULFETOS DE FERRO

Fig.1 - As diversas formas dos sulfetos de ferro

de ferro (III) coordenados tetraedralmente e tendo fórmula geral $AFeS_2$ (onde $A = Na, K, Rb, Cs$) foram investigados por Bronger²³. Estes compostos foram preparados desde 1969 para estudar suas propriedades estruturais. O $NaFeS_2$ foi usado para coloração homogênea de vidros e o $KFeS_2$ como catalisador em diversas reações.

Estudos Mössbauer do $KFeS_2$ por Kerler e col.²⁴ indicaram que o campo magnético no núcleo decresce de 206 KG em $-145^\circ C$ até zero na temperatura de $-23^\circ C$, sugerindo a existência de um baixo ponto de transição. O gráfico do deslocamento versus temperatura mostra um desvio da relação aproximadamente linear, indicando uma transição em $-28^\circ C$.

Raj e Puri²⁵ estudaram por espectroscopia Mössbauer os compostos $AFeS_2$ ($A=Na, K, Rb, Cs$) no intervalo de temperatura de 77 a 300K sem detectar novas transições magnéticas, sugerindo que os campos hiperfinos observados eram resultado de efeito de relaxação e não de transições magnéticas.

Tem sido muito enfatizado que os efeitos de covalência nas interações hiperfinas podem ser importantes, e muitos cálculos teóricos foram feitos para determinar os parâmetros relevantes na interpretação dos dados experimentais. Taft e colaboradores¹⁻² também estudaram por espectroscopia Mössbauer os compostos de $AFeS_2$ ($A = K, Rb, Cs$) num intervalo de temperatura de 4,2 a 300K, mostrando que estes sistemas exibem estruturas magnéticas hiperfinas nas baixas temperaturas, o que pode ser correlacionado aos efeitos de ligação química (Tabela I). Foi enfatizado neste trabalho o uso de modelos simples para determinar os efeitos de covalência nos parâmetros hiperfinos medidos nos compostos $KFeS_2$, $RbFeS_2$ e $CsFeS_2$. As propriedades de ligação nestes compostos são razoavelmente bem descritas assumin-

do um esquema de ligação química no qual assume-se que a participação dos elétrons 3d na ligação é menos importante, e na qual o Fe^{3+} de alto spin aparenta manter a simetria de estado S facilitando a interpretação dos resultados experimentais em termos de modelos simples. Cálculos posteriores do espalhamento múltiplo $X\alpha^9$ indicam que há uma contribuição de aproximadamente 1 elétron S 3p para o nível desocupado 3d⁺. A configuração 3d⁵ permanece quase inalterada sem participação na ligação química.

O composto de KFeS_2 cresce em forma de cristais monoclinicos de cor permanganato com grupo de simetria C_{2h}^6 com quatro moléculas por célula unitária, tendo todos os átomos de ferro em sítios equivalentes. A estrutura do RbFeS_2 é análoga à do KFeS_2 . O CsFeS_2 forma cristais ortorrômbicos com grupo espacial D_{2h}^{25} com célula unitária tetramolecular. Em todos estes sistemas os átomos de ferro estão principalmente ligados de forma covalente por tetraedros de enxofre quase regulares. Os íons de $(\text{FeS}_2)^-$ estão dispostos em cadeias de tetraedros FeS_4 ligados pelas arestas por pequenas distâncias Fe-Fe. Os valores do deslocamento isomérico e da interação quadrupolar, independentes da temperatura no KFeS_2 , RbFeS_2 e CsFeS_2 , são típicos do Fe férrio de alto-spin. Estes compostos foram descritos por um modelo simples de cargas efetivas nos sítios da rede requerido para produzir os gradientes de campo elétrico medidos no núcleo, sujeitos às restrições adicionais impostas pela condição de neutralidade da carga e pelo caráter monovalente dos cátions^{1,2}.

Usando dado cristalográfico disponível, as nove componentes do tensor gradiente de campo elétrico são calculadas da relação

$$V_{i,j}^1 = \sum_k e_k (3R_{ik}R_{jk} - \delta_{ij}R_k^2)/R_k^5,$$

onde e_k e R_{xk} , R_{yk} , R_{zk} , são, respectivamente, as cargas efeti-

vas e as coordenadas do k-ésimo átomo num sistema arbitrário de coordenadas ortogonais. O tensor gradiente de campo elétrico foi diagonalizado e os valores principais V_{iJ} calculados. Estes valores e os últimos valores de Q e γ_∞ são usados para calcular ΔE_Q da relação

$$\Delta E_Q = \frac{1}{2} e^2 q Q (1 + \eta^{2/3})^{1/2} (1 - \gamma_\infty) \quad (1.1)$$

O somatório sobre a rede foi feito numa distância radial escolhida do ferro central, e este raio do somatório foi sistematicamente variando até a convergência ser obtida. Os valores das diferenças de eletronegatividade e a comparação dos raios iônicos do K, Rb, Cs e S com as distâncias das ligações observadas, indicam que os metais alcalinos nestes compostos são iônicos em caráter. Portanto, foram designadas cargas 1,0 para o K, o Rb e o Cs e um amplo intervalo de cargas efetivas para o ferro, e as cargas correspondentes no enxofre foram determinadas pela condição de neutralidade da carga. Nossos cálculos indicam um melhor acordo com os valores experimentais ($KFeS_2$ - 0,53 mm/s, $RbFeS_2$ - 0,45 mm/s, $CsFeS_2$ - 0,43 mm/s) do desdobramento quadrupolar quando colocamos cargas de aproximadamente 1,61, 1,46 e 1,31 (unidades de carga) no ferro do $KFeS_2$, $RbFeS_2$ e $CsFeS_2$, respectivamente.

Assumindo cada uma das ligações, tetraedrais como equivalentes, a fração da densidade eletrônica 4s no núcleo do Fe em cada composto pode ser determinada de

$$4s = (3,0 - E.F)/4 \quad (1.2)$$

onde E.F são as cargas efetivas no ferro previamente determina -

das. Estas estimativas dão densidades eletrônicas na ordem de 0,35 a 0,42 nestes três compostos.

A densidade eletrônica total s no núcleo do Fe^{57} nestes compostos pode ser escrita como a soma de uma contribuição das camadas internas e uma fração $x\psi_{4s}^2(0)$ da densidade $4s$ que se origina da ocupação parcial desta camada por elétrons dos ligantes

$$\psi_s^2(0) = \sum_i^3 \psi_{is}^2(0) + x\psi_{4s}^2(0) \quad (1.3)$$

O deslocamento isomérico é proporcional à densidade eletrônica total s no núcleo $\psi_s^2(0)$. A constante de proporcionalidade

$$\alpha = -0,2 a_0^{-3} \text{ mm/s} \quad (1.4)$$

foi determinada de modelos baseados nas diferenças de eletronegatividade e nos cálculos dos orbitais moleculares. As densidades $4s$ calculadas para os alkaliditioferratos usando os valores experimentais do deslocamento isomérico, estão na ordem de 0,35 a 0,40, estando no intervalo dado pelas estimativas anteriores. Também foi usado um modelo baseado nos cálculos dos orbitais moleculares para determinar a transferência de carga em complexos moleculares que leva em conta também as diferenças de eletronegatividade, os números de coordenação, o princípio de equalização das eletronegatividades efetivas e as constantes eletrônicas de blindagem. Para os alkaliditioferratos as cargas transferidas por este modelo dão densidades eletrônicas na ordem de 0,36 a 0,39 de acordo com outras estimativas. Estas estimativas simples e independentes sugerem significativa covalên-

cia do ferro nos alkaliditioferratos, o que pode ser em princípio usado para correlacionar os pequenos valores dos campos magnéticos internos com o caráter covalente das ligações.

O espectro Mössbauer do RbFeS_2 indica ordenamento magnético para $T = -88^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$, mostrando significativo aumento no deslocamento isomérico passando do ponto de transição. O desvio do deslocamento isomérico abaixo do ponto de transição pode ser explicado por uma componente dependente da temperatura que é aproximadamente proporcional ao campo magnético. O espectro Mössbauer também indica efeitos de relaxação perto do ponto de transição. O KFeS_2 indica uma temperatura de transição em -28°C . As medidas no hélio líquido do CsFeS_2 indicaram a presença de uma interação hiperfina magnética abaixo da temperatura do nitrogênio líquido.

Para as interações Fe-Fe (d^5), a integral de troca de Anderson é dada por $J_{ij} = -2b_{ij}/4S^4U$, onde $S = 5/2$ e U é a energia eletrostática. O parâmetro dominante b_{ij} é proporcional à superposição orbital e aumenta exponencialmente com a diminuição da separação Fe-Fe. Isto pode explicar as temperaturas de transição mais baixas no RbFeS_2 e CsFeS_2 , nos quais as distâncias Fe-Fe são correspondentemente maiores que no KFeS_2 que tem uma temperatura de transição maior.

Os valores medidos da saturação dos campos magnéticos hiperfinos dos alkaliditioferratos são $(215 \pm 5)\text{KG}$ para o KFeS_2 , $(196 \pm 5)\text{KG}$ para o RbFeS_2 e $(150 \pm 5)\text{KG}$ para o CsFeS_2 . Os valores de saturação dos campos hiperfinos nestes compostos são excepcionalmente pequenos para o íon ferro; se comparam no entanto, com os valores encontrados em alguns materiais covalentes e são muito menores que o valor iônico de 630 KOe . Aparentemente

existem consideráveis efeitos de covalência, talvez contribuições negativas dos spins vizinhos. Os valores observados dos campos hiperfinos são apreciavelmente maiores para os cristais iônicos do que para os cristais com ligação covalente. Tem sido muito enfatizado que a magnitude do campo interno num complexo de ferro (III) é uma boa indicação da extensão da covalência. Quanto mais covalentes as ligações, menores são os campos hiperfinos observados, o que explica correspondentemente os menores campos no RbFeS_2 e no CsFeS_2 que são aparentemente mais covalentemente ligados.

Foi considerado de interesse fazer estimativas da magnitude dos campos nos alkaliditioferratos usando os modelos de covalência disponíveis. A variação dos campos hiperfinos tem sido correlacionada com o caráter covalente-iônico das ligações, usando modelos baseados em diferenças de eletronegatividade. Como os alkaliditioferratos, o $\alpha\text{-NaFeO}_2$ e o CuFeO_2 são compostos ternários tendo ferro no estado trivalente de alto spin $3d^5$, $^6S_{5/2}$ e os valores dos campos magnéticos observados são $455 \pm 5\text{Koe}$ e $520 \pm 5\text{Koe}$. Usando estes valores e modelos que levam em conta as diferenças da eletronegatividade e os números de coordenação, o caráter covalente do FeS_2^- e do FeO_2^- são usados para estimar os campos hiperfinos que estão no intervalo de 200 a 244 Koe. Os cálculos dos orbitais moleculares sugerem que deve haver uma relação linear entre o campo hiperfino covalente induzido e a transferência de carga do estado 4s. Assumindo este tipo de relação pode-se escrever

$$H_{\text{hf}} = H^{\text{iônico}} + \Delta H ,$$

$$\Delta H = Q_{4s} \times H_{4s}$$

(1.5)

onde $H^{\text{iônico}}$ (= 630 KOe) é o campo iônico e H_{4s} (= 1348 KG) é o campo hiperfino médio devido aos elétrons 4s não emparelhados. Q_{4s} (= 0,35 a 0,40) é a contribuição 4s dos ligantes do enxofre. Os campos hiperfinos estimados estão no intervalo de 100 a 160 KG, o que é um resultado razoável considerando-se a simplicidade do modelo.

Foi determinado previamente dos cálculos do gradiente de campo elétrico as cargas efetivas do ferro nos alkali-ditioferratos. Outras estimativas das cargas efetivas podem ser obtidas das densidades eletrônicas 4s, isto é, C.E. = $3.0 \cdot 4 \cdot Q_{4s}$. Usando estes valores das cargas efetivas e assumindo que os campos são proporcionais ao caráter iônico do Fe^{3+} , a variação do campo interno está no intervalo de 160 a 216 KG, em bom acordo com os valores medidos.

O estudo pela espectroscopia Mössbauer³ do $NaFeS_2$ no intervalo de temperatura de 300 a 4,4 K indica um dubleto quadrupolar, independente da temperatura, de 0,58 mm/s, que é também típico para o ferro na configuração Fe^{3+} de alto spin (${}^6S_{5/2}$), e a magnitude do campo magnético hiperfino de 270 KOe indica também um grande desvio do valor iônico esperado. Assumindo então a relação (1.5) estima-se o campo hiperfino de -330 KOe em acordo razoável com o valor experimental.

A espectroscopia Mössbauer⁴ do $LiFeS_2$ indica também um desdobramento quadrupolar, independente da temperatura, de $070 \pm 0,02$ mm/s e um campo magnético hiperfino de 470 KG.

TABELA I

Parâmetros hiperfinos dos compostos $AFeS_2$ (A= K, Rb, Cs, Na, Li).

Composto	Deslocamento Isomérico (mm/s)	Interação Quadrupolar (mm/s)	Campo Magnético (KG)	Eletro-negatividade catiônica
$LiFeS_2$	0,40	0,70	470	0,98
$NaFeS_2$	0,36	0,58	270	0,93
$KFeS_2$	0,19	0,53	215	0,82
$RbFeS_2$	0,19	0,45	196	0,82
$CsFeS_2$	0,18	0,43	150	0,79

Amostras monocristalinas de $KFeS_2$ e $RbFeS_2$ de 30 mm de comprimento e um diâmetro circular de 10 mm foram crescidas²⁶ pelo método vertical Bridgeman. Num forno vertical com a região de aquecimento mantida fixa, um tubo cônico de quartzo (12 mm de diâmetro interno) contendo aproximadamente 2g de pó policristalino ($KFeS_2$ ou $RbFeS_2$) descia lentamente passando através do gradiente de temperatura estabelecido em seu interior. As oscilações do tubo dentro do forno foram minimizadas usando um tubo guia de quartzo com um diâmetro externo um pouco maior que o diâmetro interno. As medidas da temperatura foram feitas com um termo-par Pt-Rh. As flutuações máximas dentro do forno foram da ordem de $\pm 2^\circ C$. O processo de cristalização envolve três diferentes velocidades de descida. A primeira V_1 , foi usada para esquentar o material inicial a uma temperatura igual ou maior que o ponto de fusão. O tubo ficou parado por doze horas para assegurar que todo o material foi homogeneamente fundido. Uma segunda velocidade V_2 ($V_2 \leq V_1$) foi subsequentemente usada e mantida constante durante o processo de solidificação. A

velocidade de descida foi então aumentada e um novo valor V_3 maior que V_2 é mantido até o tubo sair na parte inferior. O aumento da velocidade nesta última fase serviu para acelerar o processo.

Medidas por espectroscopia Mössbauer^{6,16} amostras monocristalinas de $KFeS_2$, $RbFeS_2$ e $CsFeS_2$ foram feitas com a direção do raio gama perpendicular ao eixo c do criostato. As áreas e as intensidades no espectro Mössbauer foram calculadas por computador. Na Tabela II estão as razões das áreas de absorção referentes à interação quadrupolar para a temperatura ambiente dos compostos $KFeS_2$, $RbFeS_2$ e $CsFeS_2$. Para um gradiente de campo elétrico ($\eta = 0$) na aproximação do absorvedor fino, a razão das áreas do dubleto de desdobramento quadrupolar é dada por

$$\frac{3(1 + \cos^2\theta)}{5 - 3\cos^2\theta} = \frac{a_\pi}{a_\sigma} \quad (1.6)$$

onde π e σ referem-se às áreas dos picos correspondentes às transições $\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$ e $\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$ respectivamente e θ é o ângulo entre o raio gama incidente e o eixo cristalográfico de simetria, que é de 90° neste experimento. Assumindo-se a validade da equação (1.6) deduz-se que a transição π é mais baixa que a transição σ , resultando num constante quadrupolar negativo.

TABELA II

Razão das intensidades dos picos de absorção do KFeS_2 , RbFeS_2 e CsFeS_2 para a temperatura de 4,4 K.

AMOSTRA		Intensidades Relativas	
		Teórica	Experimental
KFeS_2	monocristalina	3:4:1	3:1:4.0:1.6
	policristalina	3:2:1	3:2:1
RbFeS_2	monocristalina	3:4:1	3:4:3.6:1.75
	policristalina	3:2:1	3:2:1
CsFeS_2	monocristalina	3:4:1	3:3.27:1.33
	policristalina	3:2:1	3:2:1

Para a temperatura 4,4 K, KFeS_2 , RbFeS_2 e CsFeS_2 mostram um desdobramento magnético hiperfino. As intensidades relativas do espectro magnético hiperfino dependem do ângulo θ entre a direção de propagação do raio γ e o campo magnético efetivo no núcleo (H). As intensidades das seis linhas magnéticas hiperfinas do ^{57}Fe , numeradas na ordem decrescente da energia, como função de θ são proporcionais a

$$\begin{aligned}
 (1 + \cos^2\theta) & \text{ para as linhas 3,4} \\
 3(1 + \cos^2\theta) & \text{ para as linhas 1,6} \\
 4\sin^2\theta & \text{ para as linhas 2,5}
 \end{aligned}
 \tag{1.7}$$

As razões são de 3:2:1 se a direção de H é aleatoriamente orientada com respeito à direção do raio γ , como seria o caso de um absorvedor policristalino aleatoriamente orientado magneticamente. As razões são de 3:4:1 para raios γ normais a H e de 3:0:1 para raios γ paralelos a H. Observa-se, como é espera -

do, que quando o quanta γ é perpendicular ao campo magnético interno, uma reversão nas intensidades das linhas dos pares externos no espectro de seis linhas. Deduz-se então que o eixo c que é perpendicular ao quanta γ é o eixo de magnetização. Para uma interação quadrupolar pequena superposta a uma grande interação magnética hiperfina com um tensor de gradiente de campo elétrico axialmente simétrico e paralelo ao campo magnético, pode ser obtido do deslocamento das linhas, um sinal negativo para o gradiente de campo elétrico de acordo com os resultados obtidos do espectro de interação quadrupolar.

TABELA III

Razão das áreas dos picos de absorção do $KFeS_2$, $RbFeS_2$ e $CsFeS_2$.

AMOSTRA		Razão das áreas das intensidades	
		Calculado	Teórico
$KFeS_2$	monocristalina	0,60	0,60
	policristalina	1,00	1,00
$RbFeS_2$	monocristalina	0,60	0,50
	policristalina	1,00	1,00
$CsFeS_2$	monocristalina	0,60	0,65
	policristalina	1,00	1,00

No caso do $KFeS_2$ foi determinado²⁷ que a interação de troca intracadeia é antiferromagnética, e que a interação de troca intercadeia é ferromagnética. A razão das constantes de troca intercadeia e intracadeia dá uma medida do grau da unidimensionalidade deste sistema e foi estimada sendo aproximadamente $10x^{-3}$. Estes compostos são protanto de interesse não só por-

que contêm ferro numa ligação tetraedral com o enxofre como também são encontrados em numerosos e importantes sistemas biológicos e mineralógicos e também porque podem exibir comportamento magnético quase unidimensional que tem sido objeto de considerável pesquisa teórica e experimental.

Levando-se em conta os grandes efeitos de covalência, os campos hiperfinos observados são muito baixos. É possível que os baixos valores de saturação dos campos hiperfinos originem-se parcialmente da redução do spin no ponto zero, que tem sua origem na energia do ponto zero das ondas de spin num sistema antiferromagnético. A redução do ponto zero pode ser importante em sistemas de baixa dimensionalidade e tem sido usada para explicar os valores muito baixos dos campos hiperfinos da saturação nos compostos A_2FeF_5 ($A_2 = K_2, Rb_2, N_2H_6$). Nestes sistemas também existe a dependência do campo hiperfino em magnitude e direção com o campo magnético externo, outro fenômeno relacionado com a quase unidimensionalidade.

Os compostos de $KFeS_2$, $RbFeS_2$ e $CsFeS_2$ foram obtidos em grandes monocristais pelo método de Bridgeman e em quase monocristais pelo alinhamento de fibras (em forma de agulhas) monocristalinas. O espectro Mössbauer¹⁴ obtido da amostra monocristalina para a temperatura de 4,2 K em campo zero aplicado, é sensivelmente idêntico ao obtido pelo alinhamento das fibras, indicando claramente que o eixo c está no plano do monocristal. Foram obtidos espectros da amostra monocristalina na presença de campos magnéticos de até 10,0 T aplicados paralelamente ao eixo magnético como em duas direções perpendiculares ao eixo e entre si. No caso do campo paralelo ao eixo magnético, o cam-

po aplicado se soma ao campo hiperfino de uma sub-rede e se subtrai de outra, dando dois campos efetivos e dois espectros de seis linhas. No caso do campo aplicado perpendicularmente ao eixo magnético, o campo aplicado se soma vetorialmente ao campo hiperfino do mesmo modo para ambas sub-redes, tendo o espectro resultante só seis linhas. É em parte responsável por este comportamento a difícil orientação da amostra com relação ao campo aplicado, para uma precisão maior que $\pm 5^\circ$. A forma do espectro para diferentes configurações no campo aplicado é também afetada pela diferente orientação do eixo principal do tensor de gradiente de campo elétrico com relação aos campos efetivos em cada caso.

Os espectros dos monocristais de KFeS_2 foram analisados por computador na suposição de que os campos efetivos no núcleo de ferro têm origem na soma vetorial do campo aplicado e do campo hiperfino em campo zero aplicado. Esta suposição conduz a excelentes ajustes do espectro experimental se valores apropriados são usados para os ângulos entre o campo aplicado e o eixo do campo magnético, e entre os campos efetivos e o eixo principal do tensor de gradiente de campo elétrico. Não se tem evidência através dos ajustes, de mudanças nos campos hiperfinos devido aos campos aplicados, como foi observado nos sistemas quase unidimensionais A_2FeF_5 . No caso das amostras de agulhas alinhadas, a única direção é a direção da agulha (o eixo c), e portanto, o espectro Mössbauer obtido com o campo aplicado paralelo às agulhas é o mais útil e o mais rapidamente analisado. O espectro obtido de agulhas de KFeS_2 mostra duas estruturas hiperfinas magnéticas de seis linhas, indicando que o campo

aplicado é paralelo ao eixo magnético e quase idêntico com o espectro equivalente de um único monocristal de KFeS_2 , confirmando que o eixo magnético é perto do eixo da agulha e que medidas em quase monocristais podem fornecer informações úteis que complementam as informações obtidas de monocristais verdadeiros. Os espectros Mössbauer obtidos de amostras de RbFeS_2 e de CsFeS_2 feitas de agulhas alinhadas, são muito similares ao da amostra de KFeS_2 , exceto pela diferença dos valores dos campos hiperfinos. Nestes compostos, também o eixo magnético é perto do eixo da agulha. Em todas as medidas feitas com o campo aplicado paralelo ao eixo magnético, não existe evidência de qualquer mudança na orientação do eixo magnético com o aumento do campo aplicado (até 10,0T). Se tal mudança acontecesse, teria origem no fenômeno de reorientação dos spins, o que acontece em sistemas antiferromagnéticos com baixa anisotropia, quando a um certo valor do campo aplicado ao longo do eixo inicial de magnetização, os spins se reorientam para ficar no novo eixo magnético. Devido a pequenos e maus alinhamentos entre o campo aplicado e o eixo magnético, esta reorientação geralmente acontece num intervalo de campos aplicados. O fato de não haver comportamento de reorientação nestes compostos para campos aplicados até 10,0T, dá uma indicação clara de que a anisotropia deve ser relativamente grande nestes sistemas.

Apesar de que a estrutura unidimensional do AFes_2 sugere que efeitos de redução de spin podem ser enfatizados nestes sistemas, não existe evidência nas presentes medidas de nenhuma dependência da redução de spins com os campos aplicados (até 10,0 T). Isto não exclui necessariamente algumas contribuições para os valores anormalmente baixos dos campos hiperfinos de sa-

turação da redução do ponto zero de spin 4 além das grandes contribuições por efeitos de covalência. Isto porque o papel da anisotropia juntamente com a dimensionalidade são fatores contribuintes na determinação do tamanho de qualquer dos efeitos de redução de spin. A influência da anisotropia é sentida tanto na redução do ponto zero de spin como na capacidade de um campo aplicado de causar adicionais reduções dos spins dependentes do campo. É possível que num sistema de alta anisotropia como o AFeS_2 possa acontecer redução de ponto zero de spin, mas nenhuma redução dependente de spin pôde ser observada.

Arsenio e col.¹¹ têm estudado a dependência do campo hiperfino e a fração de ressonância nos compostos de KFeS_2 e RbFeS_2 . O alargamento das linhas e os efeitos de relaxação dificultam a obtenção de valores precisos para os expoentes críticos.

Estudos por efeito Mössbauer e por suscetibilidade magnética mostram que o estado amorfo do KFeS_2 muda essencialmente o comportamento magnético da substância. A análise dos resultados permite assumir que o KFeS_2 no estado amorfo tem uma estrutura de conglomerado consistindo de isômeros de diferentes tamanhos e formas, o que determina seu comportamento magnético. Os espectros Mössbauer indicam que o estado amorfo conduz à aparição de um conjunto de sítios não equivalentes de estados do íon e supõe-se que esta não equivalência é revelada não na vizinhança mais próxima, mas sim nas mais distantes. A vizinhança tetraedral permanece invariável.

As investigações de Nishi e col.³¹ através do efeito Mössbauer e da difração de neutrons no CsFeS_2 indicam que este

composto permanece paramagnético para temperaturas até 70K, quando uma súbita transição magnética de primeira ordem e estrutural toma lugar. Sharma e col.²⁰ realizaram experimentos Mössbauer no CsFeS_2 para temperaturas entre 4,2K e 300K para mostrar que a fase ortorrômbica de alta temperatura sofre uma transição de fase magnética de segunda ordem perto de 69K, onde a transição estrutural para a fase triclínica e a transição magnética de primeira ordem são suprimidas pelos defeitos da rede. O trabalho de Nishi e col.³¹ também indica acoplamento antiferromagnético de spins, não só ao longo do eixo c, como também ao longo da direção diagonal no plano ab da estrutura cristalina ortorrômbica da fase de alta temperatura, e que é explicado melhor pelos dados de difração de neutrons à baixa temperatura.

Reações do lítio com compostos de ferro à temperatura ambiente são de considerável interesse para aplicações em baterias. A espectroscopia Mössbauer tem sido usada para estudar a reação eletroquímica do lítio com o KFeS_2 . Composições KLi_xFeS_2 (com $\Delta x = 0-25$) foram obtidas para ciclos de recarga e descarga, obtendo-se o espectro Mössbauer para cada composição. Três sítios novos de ferro foram identificados, além do Fe^{3+} no KFeS_2 . São propostos mecanismos para explicar os dados eletroquímicos e Mössbauer. O produto final KLiFeS_2 foi sintetizado e encontrou-se como sendo tetragonal de corpo-centrado ($a = 3.938(2)\text{Å}$ e $c = 13.135(5)\text{Å}$).

Domingues e col.¹⁶ estudaram pela espectroscopia Mössbauer efeitos de hidrogenação no potássio-ditioferrato, para a temperatura de 500°C , durante 24 horas, com a subsequente formação de novos sítios de Fe após possível absorção de hidrogênio. Pesquisas subsequentes¹⁸ com raios-X sugerem que as mu -

danças químicas e estruturais são devidas principalmente ao tra
tamento a altas temperaturas.

1.3 Minerais contendo ferro e enxofre

Os sulfetos de metal são os mais importantes grupos de minerais constituindo os materiais brutos para o fornecimento no mundo, de metais não ferrosos. Tanto os sulfetos de metal puro como os sintetizados com cuidadoso e controlado conteúdo de impurezas, têm importante aplicação na eletrônica. Daí, não só físicos como também engenheiros, químicos, metalúrgicos e mineralogistas, têm pesquisado sobre os sulfetos de metal natural e sintético empregando diversas técnicas experimentais e aproximações teóricas. Os minerais de sulfeto metálicos foram conhecidos e valorizados como fontes de metal desde os tempos mais remotos, e, os estudos de classificação mineralógica do século XIX forneceram informações sistemáticas destes sistemas. A determinação por exemplo, da estrutura cristalina da pirita (FeS_2) foi um dos primeiros trabalhos cristalográficos feitos em 1913 por Bragg, apesar das severas limitações impostas pela falta de técnicas experimentais mais modernas de análise.

Os sulfetos de ferro semicondutores e isolantes exibem também grande diversidade de propriedades magnéticas. Nestes sistemas encontra-se tanto o paramagnetismo e o diamagnetismo como o ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo, que se originam através de interação entre elétrons não emparelhados em átomos ou íons vizinhos paramagnéticos. A caracterização magnética do sulfeto de ferro é feita através de medida de susceptibilidade magnética ou de outros parâmetros magnéticos por meio das balanças magnéticas e das várias formas de espectroscopia de ressonância.

Devido às suas propriedades elétrica e magnética os vá

rios minerais de sulfeto de ferro têm estimulado o estudo dos sulfetos de ferro não só para medidas e desenvolvimento de modelos de estrutura eletrônica como também para a aplicação na exploração geofísica dos depósitos de sulfeto metálicos e em estudos paleomagnéticos. A separação de um concentrado rico na fase ou fases aspecto-mineral do restante do material produzido numa operação de mina, frequentemente conta com as características propriedades físicas das fases rica em metal. Métodos magnéticos têm uma aplicação óbvia onde os materiais exibem ferro ou ferrimagnetismo e a determinação das propriedades magnéticas dos sulfetos tem uma importante aplicação nos projetos de qualquer instalação. Métodos que correntemente controlam as técnicas de separação mineral contam com as propriedades de superfície dos minerais e, pode ser estabelecida uma relação entre propriedade elétrica, estrutura eletrônica e propriedade de superfície dos minerais.

A maior parte dos sulfetos minerais são sólidos cristalinos e podem ser representados numa forma simples usando modelos iônicos nos quais os íons são considerados como esferas de cargas de raio particular. A razão dos raios do cátion/ânion é um fator importante para se determinar nos sulfetos o número e a geometria da coordenação do poliedro. A carga e a configuração eletrônica do íon têm uma influência predominante na estrutura da maioria dos sulfetos. As coordenações mais comuns em poliedros de sulfetos de ferro são a tetraedral e a octaedral e modificações destas.

Os íons de sulfetos geralmente preferem vizinhanças assimétricas, as quais conduzem a grandes diferenças entre os

sulfetos e aos correspondentes sistemas de óxidos, estes sendo muito menos polarizáveis. A capacidade dos átomos de enxofre de formar ligações S-S como na pirotita e na marcassita é outra característica dos sulfetos que é menos importante na mineralogia dos óxidos ou silicatos. Muitos sulfetos podem ser descritos em termos do agrupamento de íons de enxofre, apesar da tendência das ligações ser direcional. O agrupamento próximo de esferas de tamanhos iguais no mesmo plano ou planos sucessivos, pode resultar em estruturas cúbicas hexagonais e em outras. Os sulfetos de ferro também exibem o polimorfismo, no qual temos a existência de um composto químico de uma composição particular em duas ou mais formas estruturais, como na pirita e na marcassita. A classificação geral³⁵ dos sulfetos de ferro é muito rica, mas complexa.

Temos em primeiro lugar as estruturas tipo dissulfeto ("pyrite-marcassite, arseno-pyrite-loellingite") nas quais a presença dos pares de ânions (S_2^{2-} , AsS_2^{2-} , etc.) é o fator unificante destacando-o dos outros grupos de sulfetos. A pirita além de ser o membro mais importante deste grupo, é o sulfeto mais abundante na crosta terrestre e tem sido extensivamente estudada. As estruturas do grupo galena ["halite" (NaCl)] é a mais conhecida de todas as estruturas cristalinas baseada no empacotamento cúbico fechado dos ânions em planos paralelos a (1,1,1) com tantos cátions como ânions em coordenação regular octaedral. A estrutura do grupo "sphalerite" (β -ZnS) é também uma das mais fundamentais determinadas nos primeiros experimentos de difração de raios-X por Bragg. A estrutura é uma unidade cúbica com átomos de zinco nos cantos e no centro das faces e quatro áto -

mos de enxofre dentro de cada célula unitária coordenados de forma que cada átomo de enxofre esteja no centro de um tetraedro regular de átomos de zinco e cada zinco no centro de um tetraedro regular de enxofre.

O grupo "wurtzite" α -ZnS hexagonal tem uma estrutura muito relacionada com a do grupo "sphalerite", tendo cada átomo rodeado por um tetraedro de átomos do outro tipo com o arranjo do tetraedro de tal forma que é formada uma rede com estrutura hexagonal e não cúbica.

O grupo com a estrutura do arseneto de níquel (NiAs) é um dos mais importantes na química dos metais de transição, estando relacionado por um lado à predominante estrutura iônica do NaCl e por outro lado aos compostos intermetálicos, tendo estrutura CsCl. Os metais e ânions estão respectivamente em sub-redes interpenetrantes - hexagonais simples e hexagonal com empacotamento fechado. Os átomos do metal de transição ocupam todos os buracos octaédrais e os ânions estão rodeados por seis átomos de metal de transição na forma de um prisma trigonal.

Os minerais do grupo "thiospinel" têm a estrutura spinel baseada na sub-rede de ânions cúbica com empacotamento com a metade dos buracos octaédrais e um oitavo dos tetraédrais ocupados por cátions. A célula cúbica unitária contém oito unidades de fórmula AB_2S_4 e cátions divalentes e trivalentes ocupam os sítios tetraédrais A e octaédrais B. Quando o cátion divalente ocupa o sítio A, o spinel é normal, sendo inverso quando contém cátions divalentes nos sítios B e trivalentes nos sítios octaédrais B e tetraédrais A.

No grupo de camadas dos sulfetos, os átomos de metal estão em coordenação octaedral e octaedros na mesma camada com-

partilham os cantos. O arranjo de empacotamento das camadas subseqüentes produz uma rede hexagonal.

No grupo de excesso de metal, há um aspecto interessante para a química do cristal dos sulfetos, devido à ocorrência de fases que contêm números maiores de átomos de metais que átomos de enxofre. Algumas estruturas apresentam pequenas distâncias metal-metal indicando ligação metal-metal. No grupo de anéis ou cadeias, os sulfetos podem ser efetivamente considerados como tendo estruturas de cadeias ou anéis.

TABELA IV

Grupos estruturais dos sulfetos de ferro
(exemplos típicos).

Grupo dissulfeto	
FeS_2	"pyrite"
FeS_2	"marcassite"
FeAsS	arseno-pyrite
Grupo "sphalerite"	
CuFeS_2	"chalcopyrite"
CuFeS_nS_4	"stannite"
$\text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$	"talnakite"
$\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$	"haycockite"
Grupo "wurtzite"	
CuFe_2S_3	"cubanite"
AgFe_2S_3	"argentopyrite"
Grupo de arseneto de níquel	
FeS	"troillite"
Fe_7S_8	"monoclinic pyrrhotite"
Grupo "triospinel"	
FeCr_2S_4	"daubréelite"
FeIn_2S_4	"indite"

Grupo de camada de sulfetos

Cu_3FeS_4 "idaite"

$(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cr}, \text{Cu})_{1+x}\text{S}$ "mackinawite"

Grupo de excesso de metal

$(\text{Ni}, \text{Fe})_9\text{S}_8$ "pentlandite"

Cu_5FeS_4 "bornite"

Na Tabela V estão vários sulfetos de ferro que aparecem como minerais destacando-se também algumas propriedades elétricas, cristalográficas e magnéticas. Na Tabela VI estão os parâmetros Mössbauer de diversos minerais e sistemas de ferro-enxofre.

Goodenough e Falseas¹⁸⁰ estudaram o deslocamento isomérico do ^{57}Fe como uma medida da valência nos sulfetos de ferro de valência mista e estabeleceram uma fórmula empírica relacionando o deslocamento isomérico com a valência efetiva do ferro $\langle m \rangle$. Para o ferro de alto spin tendo coordenação tetraédral com o enxofre obtiveram

$$\bar{\delta} \langle m \rangle \equiv 1,68 - 0,5 m$$

e para o ferro de alto spin em coordenação octaédral com o enxofre

$$\bar{\delta} = 1,85 - 0,5 \langle m \rangle$$

Hoggins e Steinfink¹⁷¹ estudaram a relação da valência da ligação - distância de ligação entre ferro e enxofre. O deslocamento isomérico Mössbauer, δ , para o ferro com coordenação tetraédral com o enxofre foi relacionado com a valência eletrostática pela equação $\delta = 1,4 - 0,4V$. Os valores previstos do

TABELA V
M I N E R A I S

FÓRMULA	NOME	NATUREZA ELÉTRICA	NATUREZA MAGNÉTICA	ESTRUTURA CRISTALINA
Ag_2FeSnS_4	Hocartite	---	---	Tetragonal
$AgFe_2S_3$	Argentopyrite	---	---	Ortorrômbico
$AgFe_2S_3$	Sternbergite	---	---	Ortorrômbico
$Ag_2Fe_3S_8$	Freisite	---	---	Ortorrômbico
$Ag_2Fe_7S_{11}$	Arsyropyrite	---	---	Ortorrômbico
$Ag(Fe,Ni)_8S_8$	Argentianpentlandite	---	---	Cúbico
$(Co,Fe)As\ S-I$	High Cobaltite	---	---	Cúbico
$(Co,Fe)As\ S-II$	Low Cobaltite	---	---	Ortorrômbico
$(Co,Fe)As\ S$	GlaucoDOT	---	---	Ortorrômbico
$(Co,Fe)As\ S$	Alloclasite	---	---	Ortorrômbico
Cr_2FeS_4	Daubreeelite	Semicondutor	Ferrimagnético	Cúbico
$(Cr,Fe)_{1-1}(Ti,Fe)_2S_4$	Heideite	---	---	Monoclinico
$Cu_1Fe_8S_{16}$	Talkanite	---	Antiferromagnético	Cúbico
$Cu_{17}OFe_{17}O^S_{32}$	High Chalcopyrite	---	---	Cúbico
$CuFeS_2-II$	Im Chalcopyrite	---	---	Tetragonal
$CuFeS_2$	Chalcopyrite	Semicondutor	Antiferromagnético	Tetragonal
Cu_5FeS_4-I	High Bornite	---	---	Cúbico
Cu_5FeS_4-II	Im Bornite	---	---	Cúbico
Cu_5FeS_4-III	Bornite	Semicondutor	Paramagnético	Ortorrômbico
$Cu_4Fe_5S_8$	Haycockite	---	---	Ortorrômbico

(continua)

MINERAIS (continuação)

Cu_9FeS_{16}	Moolihockite	---	Antiferromagnético	Tetragonal
$CuFeS_3-I$	High Cubanite	Condutor Metálico	---	Cúbico
$CuFeS_3-II$	Cubanite	Semicondutor	Ferrimagnético (fraco)	Ortorrômbico
Cu_3FeS_4	Idaite	---	---	Cúbico
Cu_3FeS_8	Fulsuchilite	---	---	Cúbico
$Cu_3(Fe, Ge)S_4$	Renierite	---	---	Tetragonal
$Cu_3(Fe, Ge)S_4$	Fermanite	---	---	Cúbico
$Cu_3(Fe, Sn)S_4$	Mausonite	---	---	Cúbico
Cu_2FeSnS_4-I	Isostannite	---	---	Cúbico
Cu_2FeSnS_4-II	Stannite	Semicondutor	---	Tetragonal
$Cu_8Fe_3Cr_11S_{18}$	Gentnerite	---	---	---
$Cu_2(Fe, Zn)GeS_4$	Briartite (B)	---	Antiferromagnético (Temp. de Neel=12K)	Tetragonal
$Cu_3Fe_2SnS_6$	Hexastannite	---	---	Hexagonal
$Cu_2FeSn_3S_8$	Rhodostannite	---	---	Hexagonal
$Cu_5(Fe, Zn)_2SnS_8$	Stannoidite	---	---	Ortorrômbico
$Cu_2(Fe, Zn)GeS_4$	Briartite (α)	---	---	Tetragonal
$(Cu, Zn, Fe)_3InS_4$	Sakuraiite	---	---	Tetragonal
$Cu_3Tl_2FeS_4$	Thalcusite	---	---	Tetragonal
Fe_9S_{10}	Im Pyrrhotite (5c)	Condutor Metálico	Antiferromagnético	Tetragonal
$Fe_{11}S_{12}$	Im Pyrrhotite (6c)	Condutor Metálico	Antiferromagnético	Hexagonal
$Fe_{10}S_{11}$	Im Pyrrhotite (11c)	Condutor Metálico	Antiferromagnético	Hexagonal
$Fe_9S_{10} + Fe_{11}S_{12}$	Non-integral Pyrrhotite (nc)	Condutor Metálico	Antiferromagnético	Ortorrômbico
FeS_2	Pyrite	Semicondutor	Diamagnético	Ortorrômbico ou Monoclínico
				Cúbico

(continua)

FeS ₂	Marcasite	Semicondutor	Diamagnético	Cúbico
Fe ₁₄ X ₈ S	Mackinawite	Condutor Metálico	Paramagnetismo de Pauli	Tetragonal
FeS	Troilite	Condutor Metálico	Antiferromagnético (Temp. de Néel=588K)	Hexagonal
Fe ₇ S ₈	Monoclinic Pyrrhotite (4c)	Condutor Metálico	Ferrimagnético (Temp. de Currie=578K)	Monoclínico
Fe ₃ S ₄	Greigite	Condutor Metálico (duvidoso)	Ferrimagnético	Cúbico
FeAs _{1,1} S _{10,9}	High Arsenopyrite	_____	_____	Ortorrômbico
FeAsS	Arsenopyrite	Semicondutor	Diamagnético ou Paramagnético	Monoclínico
FeSbS	Göndundite	Semicondutor	Diamagnético	Monoclínico
FeIn ₂ S ₄	Indite	_____	_____	Cúbico
FeNi ₂ S ₄	Violarite	Condutor Metálico	Paramagnetismo de Pauli	Cúbico
(FeNi) ₉ S ₁₁	Smythite	_____	Ferrimagnético (duvidoso)	Hexagonal
FeTiS ₂	Ragunite	_____	_____	Ortorrômbico
(Fe,Cu) ₈ (PbCd)S ₈	Shadlunite	_____	_____	Cúbico
K ₃ Fe ₁₈ S ₁₄	Rasvumite	_____	_____	Ortorrômbico
(Mg,Fe,Mn)S	Ninningerite	_____	_____	Cúbico
(Mn,Fe)S	Vion Alabandite	_____	_____	Cúbico
(Ni,Co,Fe)AsS	Gersdorffite-I	_____	_____	Cúbico
(Ni,Co,Fe)AsS	Gersdorffite-II	_____	_____	Cúbico
(Ni,Co,Fe)AsS	Gersdorffite-III	_____	_____	Cúbico
(Ni,Fe)S ₈	Pentlandite	Condutor Metálico	Paramagnetismo de Pauli	Cúbico

(continua)

MINERAIS (continuação)

$TlFe_2S_3$	Picotpaulite	—	—	Ortorrômbico
$3(Mg,Al)(OH)_2FeCuS_2$	Vallerite	—	—	Hexagonal
$3Fe(OH)_2FeCuS_2$	Vion Vallerite	—	—	Hexagonal
$3,34(Mg,Fe)(OH)_24FeS$	Tochilinite	—	—	Monoclínico
$2(Fe,Ni)S_{1,61}(Mg,Fe)(OH)_2$	Haapalite	—	—	Hexagonal
$K_3Cu_3(Fe,Ni)_{11}S_{14}$	Djerfischerite	—	—	Cúbico

deslocamento isomérico e momento magnético são comparados com os valores medidos para diferentes compostos de sulfeto de ferro.

TABELA VI

Parâmetros Mössbauer para diversos minerais contendo ferro e enxofre. (a)

MINERAL	TEMPERATURA K	DESLOCAMENTO ISOMÉRICO	INTERAÇÃO QUADRUPOLAR mm/s	GRUPO HIPERFINO MAGNÉTICO KG
pyrite	300	0,3	0,6	
cobaltite	300	0,335	0,56	
gersdorffite	300	0,31	0,00	
marcassite	300	0,273	0,506	
arsenopyrite	300	0,25	1,05	
glaucodot	300	0,26	1,115	
daubreelite	295	0,60	0,000	
indite	295	0,88	3,27	
violarite (b)	300	0,30	0,60	
greigite (c)	300	0,26	-	311
pentlandite (d)	300	0,571	0,368	
pentlandite (e)	300	0,368	0,362	
chalcopyrite	300	0,20	-	350
talnakite	300	0,40	0,00	355
stammite	300	0,78	2,76	
germanite	300	0,34	0,35	
bornite	300	0,39	0,16	-
cubanite	300	0,40	0,27	333
sternbergite	300	0,38	2,10	266
saflorite	300	0,28	1,48	
sphalerite	300	0,66	0,80	-
wurtzite	300	0,69	0,80	-
argentopyrite	300	0,49	2,36	293
troillite	300	0,81	-0,32	315
smythite	300	0,82	0,35	295

(a) Ref. 35.

(b) Fe²⁺ baixo-spin octaedral.

(c) Fe³⁺ alto-spin tetraedral.

(d) Octaedral.

(e) Tetraedral.

1.4 Grupo dissulfeto

1.4.1. Pirita e Marcassita

Investigações das propriedades³⁴⁻⁴¹ elétrica e magnética dos dissulfetos pirita e marcassita mostram que o ferro está no estado 2+. Contudo, têm havido afirmações⁴²⁻⁴⁴ conflitantes com respeito à natureza magnética do FeS_2 como sendo paramagnético ou diamagnético. Montano e Shechra⁴⁵, fizeram um estudo Mössbauer da pirita em um campo magnético externo para a temperatura de 4,2K e Saitovitch, Garg e col.⁴⁶ fizeram um estudo semelhante para a marcassita, e mostraram de modo convincente que o átomo de ferro no FeS_2 não tem momento magnético associado a ele, e o gradiente de campo elétrico e o parâmetro de assimetria eram negativo e zero respectivamente. A suposta susceptibilidade paramagnética/diamagnética deve ser inteiramente devido à presença de traços de impurezas, e os seis elétrons de valência devem ocupar os três níveis mais baixos de energia, dando lugar a um spin total zero. Como resultado, não existem elétrons não emparelhados e qualquer gradiente de campo elétrico para o núcleo de ferro deve ser devido a algum outro mecanismo. A pirita mostra propriedades semicondutoras e os níveis e_g^* superpõem-se formando uma banda com um processo de condução via elétrons excitados dos níveis localizados t_{2g}^* . A pirita natural exibe algumas vezes no mesmo cristal uma semicondução tipo-n e uma semicondução tipo-p. A mobilidade dos elétrons na pirita é altamente variável⁴⁸, porém de um modo geral, é duas ordens de grandeza maior do que a mobilidade dos buracos⁴⁹. A marcassita também exibe um intervalo de propriedades⁴⁸ elétrica

e magnética similar ao da pirita.

Estudos Mössbauer têm sido apresentados através de muitos trabalhos. Salomon⁵¹, Imbert e col.⁵², investigaram a interação de quadrupolo da pirita e marcassita. Kerler e col.²⁴, indicam que o deslocamento isomérico mostrado pela pirita e marcassita é característico da ligação de valência dos compostos Fe(II). Nos compostos de FeS₂, o desdobramento quadrupolar e a sua dependência com relação à temperatura não são característicos dos compostos de Fe(II). Temperley e Lafevre⁴² e Morice e col.⁵³ estudaram a pirita e marcassita para as temperaturas de 300 K e 81 K, e determinaram o deslocamento isomérico e o desdobramento quadrupolar. Goodman e Richardson⁵⁴ usaram a linha computada pelos experimentos Mössbauer para as três orientações (planos 111, 100 e 110) da pirita, para determinar o eixo |111| como o eixo principal do gradiente de campo elétrico. Vaughan e col.^{56,57} mostraram os efeitos da pressão acima de 200 K bar sobre os parâmetros Mössbauer da pirita. O aumento da pressão é acompanhado por um apreciável decréscimo no deslocamento isomérico e foi atribuído a um aumento na densidade de elétrons para o núcleo do ferro. A pirita também exhibe um aumento de 14 % no desdobramento quadrupolar para a pressão de 200 K bar. Vaughan e Drickamer⁵⁷ atribuem esta mudança à variação no gradiente de campo elétrico proveniente dos elétrons de valência, e pontos de simetria da rede são discutidos em termos do íon férrico, porém isto parece pouco provável. A configuração eletrônica de baixo-spin do Fe²⁺ (t_{2g}^6) na pirita sugere que a mudança é devido somente a distorções nos sítios, os quais poderiam reduzir-se a degenerescência dos orbitais t_{2g} e e_g . Levinson e Jacobs⁶²

e Williamson e col.⁶³ também fizeram medidas Mössbauer do sulfeto de ferro (pirita) no carvão. Vainshtein e col.⁶⁴ e Evans e col.⁶⁵ estudaram o espectro Mössbauer do ferro na pirita e na marcassita de diferentes origens. Baker⁶⁹, Kulay e col.⁵⁷ e muitos outros têm estudado a oxidação da pirita. Thyer e col.⁵⁸ relatam sobre a decomposição da pirita numa atmosfera de oxigênio e Montano e col.^{26,27,73} apresentam a decomposição da pirita numa atmosfera de hidrogênio e seu estudo Mössbauer, termodinâmico e suas reações cinéticas. Moiseev e Tkacheva⁷³ estudaram a natureza dos efeitos de radiação na pirita. De Lucia e Coppens⁷⁷ relatam a observação experimental do efeito do desdobramento do campo cristalino sobre a distribuição da densidade eletrônica do ferro na pirita. Suzdalev e col.⁸⁰ estudaram a anisotropia de monocristais de pirita entre as temperaturas de 90 e 800 K por meio da espectroscopia Mössbauer. Os dados obtidos concordam com os resultados de amostras policristalinas. A anisotropia foi observada nas vibrações do átomo de ferro nos cristais de FeS_2 . Figueiredo e col.⁸¹ consideram a distorção de aproximadamente $4,3^\circ$ no octaedro ferro-enxofre da célula unitária da pirita, como sendo responsável pelo desdobramento quadrupolar. Cherkov e col.⁸² relatam transformações de fase no FeS_2 durante tratamento térmico. Obishev e col.⁸³ apresentam a decomposição térmica da pirita e mostram que o processo de decomposição resulta da formação da composição alternativa da pirotita. Kjekshus e Nicholson⁸⁸ avaliaram criticamente os dados Mössbauer e de ligação para a pirita e marcassita e não encontraram evidências que confirmassem uma ligação π entre o metal e os átomos do não-metal. Finklea III e col.⁹⁰ investigaram o mecanismo

de ligação na pirita usando o efeito Mössbauer e a cristalografia de raio-X. Considerando a ligação em relação à origem do desdobramento quadrupolar e da variação angular da fração livre de recuo, encontrou-se que tanto os efeitos de desdobramento do campo cristalino como a não estequiometria são suficientes para explicar o desdobramento observado. Considerações dos efeitos do orbital molecular mostram porém que uma quantidade muito pequena de elétrons não localizados é suficiente para causar o desdobramento observado por causa dos fortes efeitos dos elétrons de valência sobre o núcleo do ferro. Encontrou-se também que a fração livre de recuo é praticamente independente do ângulo. A variação do deslocamento isomérico com a temperatura foi também mostrada e interpretada como proveniente dos modos de vibração correspondentes aos modos raman que não são excitados na rede da pirita entre as temperaturas de 10 e 300 K. O espectro IR complementa a suposição⁹¹ não mostrando nenhum modo entre 190 e 660 cm^{-1} (equivalentes às temperaturas de 274 e 950K respectivamente). Ward e Howard⁹² relacionaram o desdobramento quadrupolar com o gradiente de campo elétrico para os sítios do Fe calculados com base no modelo da carga pontual, tanto para a pirita como para a marcassita. Krammer e Klein⁹³ determinaram na pirita e na marcassita as relativas energias de ligação dos elétrons 3p do ferro e dos elétrons 2p do enxofre que são de interesse para correlacionar diretamente com a carga atômica e apresentam um interessante paralelo com o deslocamento isomérico. Muitos autores apresentam experimentos Mössbauer em monocristais^{52,54,80,90,94-100}.

A pirita ocorre abundantemente na natureza com depósitos

tos de carvão como grandes cristais cúbicos, com um sistema cristalino cúbico, grupo de espaço P_{a_3} , quatro moléculas por célula unitária. Os íons do metal (Fe) são ligados a seis enxofres que estão localizados nos centros de um octaedro distorcido. Os íons de enxofre são ligados tetraedralmente a três Fe e a outro enxofre (S).

Existem muitas publicações¹⁰⁴ sobre a estrutura da pirita. Existem também muitas publicações¹⁰⁵ sobre a estrutura da marcassita que é ortorrômbica.

1.4.2 Teoria e Análise do Gradiente de Campo Elétrico

Num espectro de desdobramento quadrupolar, a_3 e a_1 serão definidos como os picos de absorção correspondentes às transições $\pm 3/4 \rightarrow \pm 1/2$ e $\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$, respectivamente. Então, para uma fonte monocromática não polarizada e um absorvedor monocristalino com i sítios equivalentes por célula unitária, a razão das áreas segundo Zory¹⁰⁶ é:

$$(a_3 a_1)^{-1} - \left[\left(\sum_{\text{sítios}} p_3(\theta_i, \phi_i) f'(\theta_i, \phi_i) \right) \times \left(\sum_{\text{sítios}} p_1(\theta_i, \phi_i) f'(\theta_i, \phi_i) \right) \right]^{-1} \quad (1.8)$$

onde $p_3(\theta_i, \phi_i)$ e $p_1(\theta_i, \phi_i)$ são as relativas probabilidades de absorção com dependência angular para as transições $\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$ e $\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$, respectivamente e $f'(\theta, \phi)$ é o fator Lamb-Mössbauer. Os ângulos (θ_i, ϕ_i) definem o feixe de raio- γ incidente com respeito aos eixos do gradiente de campo elétrico $(\hat{x}_i, \hat{y}_i, \hat{z}_i)$ e a, b, c são os eixos mutuamente ortogonais.

TABELA VII

Valores do deslocamento isomérico (com respeito ao ferro) a do desdobramento quadrupolar para a pirita e marcassita.

Absorvedor	Temperatura do Absorvedor (°K)	Deslocamento Isomérico (Fe) mm/s	Desdobramento Quadrupolar mm/s	Refs.
FeS ₂ (pirita)	300	0,3114 (2)	0,614 (6)	42
	81	0,407 (3)	0,602 (9)	23
	300 (50 Kbar)	0,23	0,77	
	297	0,25 (1)	0,62 (1)	45
	78	0,36 (1)	0,64 (1)	
	4,2	0,43 (1)	0,66 (1)	
	300	0,325 (5)	0,62 (2)	94
		0,325 (5)	0,62 (1)	96
		0,316 (5)	0,616 (2)	81
	77	0,409 (5)	0,626 (2)	81
296	0,33	0,615 (6)	92	
FeS ₂ (marcassita)	300	0,277 (2)	0,506 (7)	42
	81	0,373 (2)	0,504 (6)	
	300	0,277 (5)	0,506 (5)	95
	300	0,29 (1)	0,50 (1)	53
	300	0,23	0,52	68

Empregando as expressões explícitas para p_2 e p_1 , expressando os ângulos (θ_i, ϕ_i) em termos dos ângulos experimentais conhecidos e relacionando um sítio i ao eixo do cristal (a,b,c) a razão das áreas é

$$a_3/a_1 = \left(\sum_i f'(\theta_i, \phi_i) \left\{ 4 \left[\frac{3+\eta^2}{3} \right]^{1/2} + [3\cos^2\theta_i - 1 + \eta \sin^2\theta_i \cos 2\phi_i] \right\} \right)^{-1}$$

$$\left(\sum_i f'(\theta_i, \phi_i) \left\{ 4 \left[\frac{3+\eta^2}{3} \right]^{1/2} - [3\cos^2\theta_i - 1 + \eta \sin^2\theta_i \cos 2\phi_i] \right\} \right)$$

(1.9)

e $\cos\theta_i$ está relacionado aos ângulos experimentais (θ, ϕ) sendo

$$\cos\theta_i = \text{sen}\theta \cdot \cos\phi (\bar{z}_i \cdot a) + \text{sen}\theta \text{sen}\phi (\bar{z}_i \cdot b) + \cos (\bar{z}_i \cdot c) , \quad (1.10)$$

onde $(\bar{z}_i \cdot a)$, $(\bar{z}_i \cdot b)$ e $(\bar{z}_i \cdot c)$ são os cossenos dos ângulos entre os eixos do gradiente de campo elétrico e os eixos cristalográficos. As razões entre as áreas calculadas por meio da equação (1.9), onde se assume que os diferentes eixos Fe-S são os eixos do gradiente de campo elétrico, estão na Tabela VII e concordam com os valores experimentais. O eixo Fe-S₆ é a direção do eixo \bar{z} do gradiente de campo elétrico e Fe-S₂ e Fe-S₃ são respectivamente os eixos \bar{x} e \bar{y} .

Como a razão das áreas do pico de mais baixa velocidade com relação ao de mais alta velocidade é a_3/a_1 e não a_1/a_3 , segue que a interação de quadrupolo (e_q) é negativa, e isto concorda com os resultados de Donaldson e col.¹⁰⁷, que realizaram experimentos Mössbauer com Sb¹²¹ sobre compostos com a estrutura da maracassita e mostraram que V_{zz} é negativo em todos os casos. O parâmetro de assimetria (η) é zero.

As razões entre as áreas calculadas da equação (14.9) para a pirita estão na Tabela VIII. Os valores calculados da razão das áreas (a_3/a_1) assumindo que os eixos cristalográficos são os eixos do gradiente de campo elétrico, não concordam⁹⁴ com o valor experimental (Tabela VIII) de $1,00 \pm 0,02$ que é independente da orientação cristalográfica.

TABELA VIII - Razão de área do pico experimental para diferentes orientações com $\eta = 0$ para a marcassita, calculada com base na eq. (1.9).

Orientação do absorvedor		Direção do eixo Fe-S ₆ como o eixo \bar{z} do gce	Direção do eixo Fe-S ₃ como o eixo \bar{z} do gce	Direção do eixo Fe-S ₅ como o eixo \bar{z} do gce	Razão de área de pico experimental	Largura de linha mm/s	Espesura do absorvedor	Ref.
θ	ϕ							
0	0	0,69	0,68	2,17			<0,2	95
$\pi/2$	0	1,24	1,02	0,76	1,20	0,304(6)	<0,2	95
$\pi/2$	$\pi/2$	1,16	1,42	0,60	1,15	0,298(6)	<0,2	95

TABELA IX - Razões das áreas de pico para diferentes orientações com $\eta = 0$ para a pirita, calculadas com base na equação (1.9).

Orientação do absorvedor		Direção do eixo Fe-S ₁ como o eixo \bar{z} do gce	Direção do eixo Fe-S ₃ como o eixo \bar{z} do gce	Direção do eixo Fe-S ₅ como eixo \bar{z} do gce
θ	ϕ			
0	0	2,27	0,674	0,674
$\pi/2$	0	0,674	0,674	2,27
$\pi/2$	$\pi/2$	0,674	2,27	0,67
$\pi/2$	$\pi/4$	0,60	1,79	0,832
$\pi/3$	$\pi/2$	0,756	0,832	1,799
$\pi/4$	$\pi/2$	1,799	0,832	0,60
$\pi/4$	0	0,832	0,60	1,799

Segundo Bancroft¹⁰⁹ a largura de linha experimental é

$$\Gamma_{\text{exp}} = \Gamma_a + \Gamma_s + 0,27 \Gamma_H X \quad , \quad (1.11)$$

onde $\Gamma_a + \Gamma_s$ é a largura Γ_{exp} extrapolada para $X=0$, Γ_H é a largura de linha natural e $X = n f \sigma_0^H$, onde n é o número de átomos do isótopo Mössbauer/cm², f é a fração Mössbauer e σ_0 ($=255,754 \pm \pm 10^{-20}$ cm²) é a máxima seção de choque¹¹⁰ para a ressonância através da espessura do absorvedor e da largura de linha determinou-se o valor da fração Mössbauer para a pirita⁹⁷ e marcasita⁹⁹ como sendo de 0,202 0,20 para a temperatura ambiente.

Suzdalev e col.⁸⁰ e Finklea III, e col.⁹⁰, também calcularam a magnitude dos eixos principais do deslocamento médio quadrático dos átomos de Fe, isto é, $\langle x^2 \rangle$ paralelo e perpendicular ao eixo $|111|$. Suzdalev e col.⁸⁰ encontraram uma diferença na magnitude dos eixos principais em torno de um fator de dois enquanto Finklea III e col. encontraram que a diferença entre os dois valores não pode ser maior do que 9%.

É interessante notar que as razões das áreas do pico experimental na pirita são igual à unidade, independentes da orientação. Para o limite do absorvedor fino, a razão da área de pico é dada na eq. (1.9) e a relação de $\cos^2 \theta_i$, é dada na equação (1.10), porém $f_i = e^{-K^2 \langle r^2 \rangle}$ e para $\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle$

$$f_i = e^{-K^2 \{ \langle x^2 \rangle \text{sen}^2 \theta_i + \langle z^2 \rangle \text{cos}^2 \theta_i \}} \quad (1.12)$$

Pondo os valores de $\cos^2 \theta_i$ para cada sítio do ferro as seguintes razões das áreas de pico são dadas:

$$a_i \sim \exp \left\{ -\frac{K^2}{3} (2\langle x^2 \rangle + \langle z^2 \rangle) \left[(4 \pm A_+) e^{-\frac{K^2}{3} v A_+} + (4 \pm B_+) e^{\frac{K^2}{3} v B_+} + (4 \pm A_-) e^{\frac{K^2}{3} v A_-} + (A \pm B_-) e^{\frac{K^2}{3} v B_-} \right] \right\} \quad (1.13)$$

onde $v = \langle z^2 \rangle - \langle x^2 \rangle$ e

$$A_{\pm} = \sin^2 \theta \sin 2\theta \pm \sin 2\theta (\cos \phi + \sin \phi)$$

$$B_{\pm} = \sin^2 \theta \sin 2\theta + \sin 2\theta (\cos \phi - \sin \phi) \quad .$$

O sinal superior e inferior de \pm em a_i representa a_3 e a_1 respectivamente. Se na equação (1.13) v é zero, que significa que a fração sem recuo é isotrópica, então a razão da área será sempre unitária para quaisquer valores de θ e ϕ no caso de uma amostra da pirita monocristalina. Em outras palavras, a razão de área unitária será independente da orientação do cristal com respeito ao feixe de raios- γ . Entretanto, no caso de absorvedor de pirita policristalina as partes dependentes dos ângulos cancelam-se e a anisotropia vibracional da rede é zero.

A anisotropia do tensor deslocamento médio quadrático pode ser verificada num absorvedor monocristalino somente se a espessura é levada em consideração. Entretanto foi destacado por Housley e col.¹¹² que as intensidades de absorção num absorvedor polarizado, tal como num monocristal, satura-se com a espessura de uma maneira muito diferente daquele numa amostra policristalina isotrópica não polarizada. As seções de choque de absorção são diferentes da polarização ainda se a radiação incidente é não polarizada tal que uma linha de absorção completamente polarizada pode não absorver mais do que 50% da radiação incidente

te. A teoria da dependência da seção de choque de absorção com a polarização foi efetuada por Housley e col.¹¹³ e primeiro aplicada no nitroprussiato de sódio por Grant e col.¹⁰⁸. A possibilidade de usar dois cristais idênticos como polarizador e analisador foi mencionada por Goldanskii e col.¹¹⁴.

A razão das áreas das duas linhas de absorção de uma radiação gama linearmente polarizada e

$$a_3/a_1 = \sum_i f_i(\theta_i, \phi_i) \{A_i(3-2\text{sen}^2\rho) + \sqrt{3} B_i \text{sen}2\rho + C_i \text{sen}^2\rho\} \quad (1.14)$$

$$\sum_i f_i(\theta_i, \phi_i) \{A_i(1+2\text{sen}^2\rho) - \sqrt{3} B_i \text{sen}^2\rho + C_i \cos^2\rho\}$$

onde a_3 e a_1 são as áreas para as transições $(\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2)$ e $(\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2)$, θ_i e ϕ_i são os ângulos polares dos raios gama linearmente polarizados com respeito aos eixos principais do gce do sítio i e f_i é a fração Lamb-Mössbauer do sítio i .

$$f_i(\theta_i, \phi_i) = e^{-K^2 \langle r^2 \rangle_i}$$

$$\text{sen}\rho = [1 - (\frac{3}{3+\eta^2})^{1/2}]^{1/2} / \sqrt{2}$$

$$\cos = [1 + (\frac{3}{3+\eta^2})^{1/2}]^{1/2} / \sqrt{2} \quad (1.15)$$

$$\eta = V_{xx} - V_{yy} / V_{zz}$$

e

$$A_i = 1 + \cos^2\theta_i + \text{sen}^2\theta_i \cos 2\delta_i$$

$$B_i = [\text{sen}^2\theta_i + (1 + \cos^2\theta_i) \cos 2\delta_i] \cos 2\phi_i + 2 \cos\theta_i \text{sen} 2\delta_i \text{sen} 2\phi_i$$

$$C_i = 8 \text{sen}^2 \theta_i \text{sen}^2 \delta_i$$

onde δ é o ângulo do plano de polarização com respeito ao plano dos raios- γ e os eixos do gce.

No caso da pirita a equação (1.14) torna-se

$$a_3/a_1 = \sum_i 3A_i / \sum_i (A_i + C_i) \quad (1.16)$$

Com a suposição que f (fração sem recuo) é isotrópica e o parâmetro de assimetria η é zero, a razão da área fornece a independência do ângulo β , e seu valor é unitário.

No caso da marcassita⁹⁹ se o plano dos raios- γ polarizados está ao longo dos eixos

$$\text{eixo - a: } a_3/a_1 = \frac{2,05 \cos 2\beta}{5-2,05 \cos 2\beta}$$

$$\text{eixo - b: } a_3/a_1 = \frac{3(1,842+0,158 \cos 2\beta)}{(2,474-0,475 \cos 2\beta)} \quad (1.17)$$

$$\text{eixo - c: } a_3/a_1 = \frac{3(1,158-0,842 \cos 2\beta)}{(4,526-2,525 \cos 2\beta)}$$

Aqui β é o ângulo de polarização.

Infelizmente por causa do tamanho relativamente pequeno do monocristal de marcassita não existe⁶⁵ nenhum dado experimental da fonte polarizada.

A estrutura cristalina e os parâmetros atômicos da pirita e marcassita indicam as seguintes similaridades mútuas :
 a - ambas têm a mesma composição FeS_2 ; b - ambas têm ligação octaedral de 6 átomos de S em torno de cada átomo de Fe; c - ambas têm ligação tetraedral de 1 átomo de S e 3 átomos de Fe em

torno de cada átomo de S; d - ambas são caracterizadas pelos pares S-S; e - a marcassita e a pirita mostram um arranjo aproximadamente idêntico no plano 001 da pirita e no plano diagonal 101 da marcassita e, ainda, as dimensões dos planos são aproximadamente iguais.

Estas similaridades sugerem uma possível relação estrutural. Fleet¹¹⁵ usando a técnica de raios-X no monocristal estudada as relações de fase quando a marcassita se transforma na pirita. Experimentalmente é possível transformar a pirita na marcassita ou vice-versa, variando as condições experimentais de temperatura e pressão, embora de forma transicional.

Com base na similaridade dos estudos Mössbauer é apresentado¹¹⁶ um modelo simples de transformação. O plano diagonal da marcassita é comum à pirita. A estrutura de inversão da marcassita para a pirita, ou vice-versa, ocorreria via a inversão do plano comum. Foi sugerido por Brostijen e Kjekshus¹¹⁷ um mecanismo hipotético do tipo de estrutura da pirita para a marcassita e está baseado no postulado de reorientação da metade dos pares do não metal na rede da pirita, talvez alguma forma transicional intermediária. Existe¹¹⁸ uma forma transicional estável, $\alpha\text{-Ni}_i\text{As}_2$, entre os tipos de estrutura da pirita e da marcassita no composto NiAs_2 . Na ausência de qualquer forma intermediária conhecida entre o ferro da pirita e o ferro da marcassita; foi sugerido¹¹⁶ que a estrutura de inversão ocorre através de alguma forma transicional instável.

1.5 ~~"Sphalerite" e "Wurtzite"~~

O espectro Mössbauer³⁶⁵ do "chalcopyrite" (CuFeS_2) con

siste de um só espectro magnético hiperfino de seis linhas que se originam do ferro magneticamente ordenado numa única posição da estrutura. O deslocamento isomérico é pequeno e não se observa desdobramento quadrupolar. Os parâmetros observados são consistentes com o acoplamento magnético do Fe^{3+} de alto spin num sítio tetraedral e os dados Mössbauer sugerem para a valência o esquema formal $\text{Cu}^+\text{Fe}^{3+}\text{S}_2$. A difração de neutrons indica a ausência de momento magnético no átomo de cobre e um momento magnético anormalmente baixo no Fe. Alguns autores sugerem um estado de oxidação entre Fe^{2+} e Fe^{3+} . O espectro Mössbauer³⁶⁶ da fase relacionada $\text{Cu}_{18}\text{Fe}_{16}\text{S}_{32}$ "talnakite" mostra que é antiferromagnético com metais adicionais nos sítios intersticiais.

O estudo por espectroscopia Mössbauer³⁶⁷ da "sphalerite" $(\text{Zn,Fe})\text{S}$ que contém ferro, mostra para a temperatura ambiente um dubleto quadrupolar que aumenta quando desce a temperatura para 80 K. Os estudos Mössbauer³⁶⁸ de amostras sintéticas de "sphalerite", "wurtzite" e "greenockite" contendo ferro mostram um único pico para concentrações muito baixas de ferro ($\leq 1\%$) e um único pico superposto por um dubleto quadrupolar para concentrações mais altas ($< 31\%$). O pico único foi interpretado como devido aos átomos de ferro sem outras impurezas de ferro como vizinhos mais próximos, e os dubletos como o efeito de um ou mais átomos de ferro como vizinhos mais próximos. Na substituição de pequenas concentrações de íons de Fe^{2+} por Zn^{2+} coordenado tetraedralmente com enxofre ZnS:Fe introduz-se íons de Fe^{2+} isolados com coordenação tetraedral tendo elétrons com spin β localizados. Os sítios são intrinsecamente cúbicos de forma que qualquer desdobramento quadrupolar é devido a estados vizinhos Jahn-Teller.

Vários sulfetos contendo ferro estruturalmente³⁷⁰ relacionado com o "sphalerite" e "wurtzite" foram estudados, podendo-se determinar o estado de oxidação do ferro e dos outros cátions através de balança de cargas. Esquemas formais de valência foram assumidos para a "germanita" $(\text{Cu}^+, \text{Cu}^{2+})_3(\text{Fe}^{3+}, \text{Ge}^{4+})$ $(\text{S}^{2-}, \text{As}^{3-})$, para o "stammitte" $\text{Cu}^{2+} \text{Fe}^{2+} \text{Sn}^{4+} \text{S}_4$ e para a "bornite" $\text{Cu}_5^+ \text{Fe}^{3+} \text{S}_4$. Os estados de alto-spin e a ausência de ordenamento magnético caracterizam o ferro nestas fases.

O espectro Mössbauer de cubanita³⁶⁹ mostra ordenamento antiferromagnético e o espectro de seis linhas tem sido atribuído à troca rápida de elétrons entre os sítios ferrosos e férricos do ferro no $\text{Cu}^+ \text{Fe}^{2+} \text{Fe}^{3+} \text{S}_3$ sugeridos pelos valores intermediários do deslocamento isomérico e a proximidade dos átomos de ferro ao longo do eixo c. O espectro Mössbauer sugere também rápida troca de elétrons entre sítios ferrosos e férricos no "sternbergite" e no "argentopyrite" (ambos com a fórmula AgFe_2S_3). No "stannite", $\text{Cu}_2\text{FeS}_n\text{S}_4$, as camadas¹⁸⁰ Fe^{3+} de "chalcopirita" são substituídas pelas camadas ordenadas de $\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$. No entanto, as bandas $\text{Sn}^{3+}:5\text{S}2$ e $\text{Fe}^{2+}:3\text{d}^6$ são de energia comparável de forma que os elétrons do Fe^{2+} de spin de elétrons minoritários podem ocupar orbitais muito estendidos por transferência de carga virtual aos íons de Sn^{4+} . O deslocamento isomérico de $\delta = 0.44$ m/s observado na $\text{Cu}_2\text{FeS}_n\text{S}_4$ implica segundo Goodenough¹⁸⁰ numa valência efetiva de $\sim 2,57$ nos íons de Fe^{2+} contendo elétrons delocalizados de spin minoritário. Amostras policristalinas da série de soluções³⁶⁵ sólidas $\text{CuGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ ($0 \leq x \leq 1.0$) foram preparadas por combinação direta dos elementos. Análise por difração de Raios-X e medidas de

densidade indicaram que os membros deste sistema cristalizam com a estrutura da chalcopirita. Os dados da susceptibilidade magnética indicam que quando $x = 0,025$ o momento do ferro observado aproxima-se do valor $5,92 \mu_B$ calculado para o ferro de alto-spin (d_5). Desvio do momento magnético é apreciável quando $x \geq 0,1$. O espectro Mössbauer indica para temperaturas acima de 77 K ordenamento antiferromagnético quando $x \geq 0,5$.

1.6 Minerais com estrutura do tipo arseneto de níquel

O FeS com a estrutura "troilite" tem um espectro Mössbauer^{371,373} dependente da temperatura que tem um só espectro hiperfino de seis linhas que se origina no ferro antiferromagneticamente ordenado em uma só posição. Neste material observa-se uma transição da superestrutura tipo "troilite" para a estrutura tipo NiAs (a transição α) a $\approx 140^\circ\text{C}$, e uma segunda transição relacionada com a mudança no alinhamento dos spins dos elétrons antiferromagneticamente ordenados em átomos de ferro adjacentes (transição de Morin). Acima da transição Morin os spins alinhados antiferromagneticamente são perpendiculares ao eixo c, e abaixo são paralelos ao eixo c. Os estudos por espectroscopia Mössbauer de Thiel e van den Berg³⁷² do FeS sintético e policristalino, concluíram que a transição α e de Morin variam com a precisão estequiométrica das fases sintéticas com composições perto de FeS, indicando também a existência de uma transição a baixa temperatura perto de 200 K. O trabalho também indica que duas fases cristalográficas estão presentes abaixo a transição α ainda para composições quase estequiométricas: uma com estrutura do "troilite"

e a outra com a estrutura do NiAs, as quais teriam a mesma composição e coexistiriam da transição α para a transição β à baixa temperatura em 200 K. Os trabalhos de Sparks e col.³⁷⁴ sugerem que FeS sintético e não estoquiométrico é, na realidade, de composições Fe_{1-x}S ($x = 0,004 - 0,006$) e que composições onde $x = 0,000$ têm duas fases. A pirotita monoclinica (Fe_7S_8), com deficiência metálica, tem sido estudada pela espectroscopia Mössbauer por vários autores^{375,376}. Usando-se o modelo de ordenamento de vacância, no qual as vacâncias dos átomos de ferro estão confinadas a camadas catiônicas alternadas no plano (0 0 1) e a cada posição em filas alternadas nestas camadas, geram-se quatro posições não equivalentes de átomos de ferro.

Vários autores³⁷⁵⁻³⁷⁷ interpretaram o espectro como três conjuntos de sub-espectros magnético hiperfino com razões de intensidade 1:1:1. Vaughan e Ridout³⁷⁷ estudando material natural ajustaram quatro sub-espectros desdobrados magneticamente e um dublete adicional fraco e não magnético. Nenhum dos autores encontrou evidências para sugerir a presença do Fe^{3+} . Foi sugerido o modelo de valência do tipo $\text{Fe}_7^{2.286+} \text{S}_8^{2-}$ baseado nos valores reduzidos de deslocamento isomérico.

Vários estudos^{378,371} de composições sintéticas entre FeS e Fe_7S_8 foram feitos sugerindo uma série de discretas ou quase estequiométricas fases ($\text{Fe}_9\text{S}_{10}, \text{Fe}_{10}\text{S}_{11}, \text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$) a baixas temperaturas que apresentam diferentes formas de ordenamento de vacância. O intercalamento de camadas de metal que contém vacâncias, como encontradas no Fe_7S_8 , com grupos de uma e duas camadas cheias foi proposto para explicar os parâmetros de raios-X, magnéticos e Mössbauer. Os estudos das amostras de composição apro-

ximada Fe_9S_{10} indicam a forte influência de dois intensos sub-espectros de seis picos os quais são atribuídos ao preenchimento alternativo de camadas de átomos de ferro. O espectro do $Fe_{10}S_{11}$ foi interpretado como uma superposição de três conjuntos de seis picos atribuída ao arranjo aleatório das vacâncias. As interpretações diferentes refletem a complexidade do espectro Mössbauer de pirotitas intermediárias.

1.7 Grupo de camadas de sulfetos

O mineral "macknavite" $(Fe,T)_{2+x}S$ onde T inclui percentagens de Ni, Co, Cr, etc, foi primeiramente encontrado na mina de Mackinaw em Washington, Estados Unidos, em 1964 por Evans e col.^{119,120}. Berner^{121,122} mostrou que este mineral era idêntico ao mono-sulfeto de ferro com uma modificação sintética tetragonal. A composição deste mineral é aparente e aproximadamente estequiométrica, porém ocorre naturalmente contendo com frequência substancial quantidade de outros metais de transição. Taylor e Finger¹²⁴ concluem que a não estequiometria resulta da deficiência do enxofre em vez do excesso de átomos de metal na estrutura e que a fórmula deveria ser FeS_{1-x} . Clark e Clark¹²⁵ apresentam a fórmula $Fe_{1,057}S_{1,064}$ como a composição. Análise química de Takeno e Clark¹²⁶ e Springer¹²⁷, mostram um leve excesso de metal e a fórmula é apresentada como $Fe_{1-x}S$, onde Fe representa a soma de Fe e metais de transição [$0,04 \leq x \leq 0,07$]. Este mineral é encontrado em diversos ambientes tais como nas lamas escuras e rochas lunares. Estudos através de raios-X^{122 - 124,131-133}, difração de neutrons¹³³ e de elétrons indicam uma

estrutura do tipo anti PbO, sistema cristalino tetragonal e grupo de espaço $p4/mmm$ com $a = 3,68 \text{ \AA}$ e $c = 5,03 \text{ \AA}$. Este mineral é um metal condutor paramagnético de Pauli. Esta incomum estrutura de camada permite distância metal-metal muito pequena no plano basal ($2,602 \text{ \AA}$), onde os átomos de ferro são ligados tetraedramente a quatro átomos de enxofre equivalentes fazendo a distância metal-metal muito maior em comparação àquela no plano basal. As evidências da difração de neutrons e dados Mössbauer demonstram que acima de $1,7 \text{ K}$ não existe magnetismo cooperativo nesta fase. Morice e col.⁵³ apresentam dados Mössbauer que contradizem este fato. O espectro Mössbauer de Morice e col.⁵³ consiste da superposição de 3 sítios. Vaughan e Ridout¹³⁵ mostram uma única linha no espectro Mössbauer com um deslocamento isomérico muito pequeno ($0,20 \text{ mm/s}$) e, aplicação de um campo magnético externo de 30 Kgauss não mostra campo magnético interno presente, indicando a ausência de um momento magnético para o átomo de ferro. Vaughan e Ridout¹³⁵ também sugerem provável envolvimento da interação metal-metal e encontraram o ferro estando no baixo-spin²⁴. Kjekshus e col.¹³⁶ primeiro identificaram suas amostras como monofásicas através de difração em pó de raios-X. Foi obtido¹³⁶ um espectro Mössbauer com uma única e larga linha com deslocamento isomérico de $0,62 \text{ mm/s}$ e largura de linha de $0,38$ a $0,41 \text{ mm/s}$, concordando com os resultados de Bernat e col.¹³².

Vaughan e Ridout¹³⁵ também obtiveram um espectro com uma única linha, porém com deslocamento isomérico de $0,20 \text{ mm/s}$, diferente portanto do obtido por Kjekshus e col.¹³⁶. Este material possui propriedades covalentes de ferro de baixo spin. A pe-

quena distância da ligação Fe-S é devido em parte ao raio menor do Fe de baixo spin quando comparado no caso do Fe de alto spin. O tipo de ligação neste sistema foi visualizado como proveniente da superposição dos orbitais ($d_{x^2-y^2}$) de um átomo de ferro com o correspondente orbital de seu vizinho ferro mais próximo. Então o orbital de ligação ($d_{x^2-y^2}$) tem uma energia menor do que o orbital de antiligação (d_{z^2}). Isto também explica a ausência de momento magnético quando um campo magnético externo acima de 300 KG foi aplicado por Vaughan e Ridout¹³⁵. Prewitt e Rajamani¹³⁹ estudaram a interação eletrônica e ligação química nos sulfetos e obtiveram o número de ligações cátion-cátion por cátion como valendo quatro.

Três razões foram consideradas contribuir para o desdobramento quadrupolar: a) um não balanceamento na ocupação dos orbitais 3d de não ligação ou antiligação em consequência do levantamento da degenerescência dos orbitais tipo-e, os quais por sua vez são resultado da ligação Fe-Fe; b) desvio da simetria cúbica das ligações tetraedrais Fe-S resultando no não balanceamento dos elétrons; c) o efeito de polarização da rede, o qual entretanto não presume-se que seja bem pequeno. Embora uma largura de linha de 0,4mm/s seja razoavelmente grande, Kjekshus e col.¹³⁶ não relataram o registro de qualquer desdobramento quadrupolar. A ausência de qualquer desdobramento quadrupolar no FeS foi atribuída como um cancelamento final nos vários termos que contribuem para o gradiente de campo elétrico.

1.2 Grupo com excesso de metal

O "pentlandite" $(Fe,Ni)S_8$, que normalmente ocorre em

rochas básicas ígneas^{119,120} está comumente associado com outros minerais de níquel e com a pirita e calcopirita e tem sido provavelmente acumulado por segregação magnética. Encontrado em localidades muito separadas^{121,122}, porém sua principal ocorrência é em camadas onde está associado com a pirotita, sendo a principal fonte de níquel para Sudbury, Ontário, e a área de Lynn Lake, Manitoba, Canadá. É também um importante minério em depósito^{123,124}, similar, no distrito de Pelsamo na URSS. O "pentlandite" tem normalmente Fe:Ni próximo da composição 1:1 e comumente contém pequenas quantidades de Co e uma complicada estrutura cúbica de face centrada com os átomos de metal com ligação tanto octaédral como tetraédral com o enxofre. O $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$ puro sem Co é estável para temperaturas acima de 610°C no sistema Fe-Ni-S. A estrutura foi refinada por Rajamani e Prewitt^{139,161} e consiste de uma célula unitária contendo 36 átomos de metal e 32 átomos de enxofre. Os átomos de metal são acomodados em quatro dos sítios octaédrais $M(0)$, 32 dos sítios tetraédrais $M(t)$ de uma sub-rede de forma aproximadamente cúbica fechada de átomos de enxofre. Os 32 átomos de enxofre são distribuídos sobre os oito sítios S e os 24 sítios S_2 em respectivamente ligações de simetria quatro e cinco pelos átomos de metal. O refinamento da estrutura mostra que os metais em pontos tetraédrais são contornados por um tetraedro distorcido, o dos enxofres sendo apreciavelmente mais próximos do que os outros. Este mineral tem uma estrutura $Fm\bar{3}m$ com $a = 10,07 \text{ \AA}$. Estudos através de raios-X sugerem que o cobalto octaédral ocorre na configuração Co^{2+} de baixo spin embora ferro octaédral possa ser de alto spin Fe^{2+} . Os cátions nos sítios tetraédrais são de baixo spin

com um estado de oxidação formal menor do que dois por causa da ligação metal-metal. Estudos Mössbauer indicam uma migração de cátions por aquecimento. Esta migração de cátions é mais provável por causa da expansão térmica irreversível observada em certos pentlandites.

O espectro Mössbauer de Vaughan e Ridout¹³² do $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$ é um dublete assimétrico que foi interpretado como um pequeno pico não desdobrado devido ao ferro octaedral com um dublete superposto da interação quadrupolar do ferro nos sítios tetraedrais distorcidos. O esfriamento deste sulfeto para 4,2 K produz somente um pequeno aumento no deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar, e num campo magnético externo de 30 KG nenhuma contribuição para o campo interno é observada. Isto sugere a ausência de um momento paramagnético pelo menos sobre os átomos de ferro nos pontos ou sítios tetraedrais, o que em conjunto com um pequeno deslocamento isomérico sugere a ligação metal-metal e de-localização eletrônica 3d. O estado de oxidação formal do ferro no sítio tetraedral é portanto menor que +2. Sítios octaedrais Fe^{2+} de alto e baixo spin podem estar presentes embora Rajamani e Prewitt^{139,161} favoreçam o Fe^{2+} de alto spin com base nas distâncias interatômicas. No composto natural, os átomos de ferro mostram uma pequena preferência para o sítio octaedral com relação à distribuição restante. Knop e col.¹⁶⁹ notam entretanto que num aquecimento para 200°C a migração dos átomos de ferro para os sítios tetraedrais acontece, tal que os átomos de ferro então mostram uma pequena preferência para os pontos tetraedrais, relativamente a uma distribuição aleatória. Knop e col.¹⁶⁹ com base no espectro Mössbauer e medidas

da susceptibilidade magnética mostram que o mineral permanece paramagnético de Pauli abaixo de 4,2 K com ausência de momento magnético resultante sobre os átomos de metal e, portanto, alargando a banda dos metais.

1.9 Minerais "Thiospinel"

Os minerais "greigite" (Fe_3S_4) "daubreelite" (FeCr_2S_4) "giolarite" (FeNi_2S_4) e "indite" (FeIn_2S_4) pertencem ao grupo dos minerais "thiospinel". O "greigite" é um raro mineral¹⁴⁷⁻¹⁴⁹ que se encontra em depósitos de argila no Sul da Califórnia. Foi descoberto e identificado por Skinner e col.¹⁴⁷ como o sulfeto spinel análogo à magnetita. Vaughan e col.¹³⁵ estudaram este mineral até 1,4 K e observaram o íon ferroso e férrico, ordenados magneticamente em sítios tetraedrais e octaedrais, cuja razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ varia com o método de preparação. Observa-se uma espécie única no sítio octaedral e sugere-se saltos eletrônicos como na magnetita.

O "daubreelite" (FeCr_2S_4) tem a estrutura^{344,345} spinel normal com os íons Fe^{2+} ocupando os sítios tetraedrais A, e ordenado magneticamente a - 180 K. Num sítio tetraedral a degenerescência quintupla orbital do estado fundamental ^5D do íon livre Fe^{2+} está desdobrado pelo campo cristalino num duplete orbital inferior $^5\text{E}_g$ e um tripleto superior $^5\text{t}_{2g}$, separados por uma energia $\Delta = 4000 \text{ cm}^{-1}$. Experimentos de difração de neutrons mostram que FeCr_2S_4 permanece cúbico até 4,2 K não tendo portanto razão cristalográfica para o aparecimento de um gradiente de campo elétrico no núcleo do Fe. É possível no entanto que abai-

xo do ponto curie (T_C), o ordenamento magnético dos spins removem a degenerescência orbital do 5E_g via acoplamento spin-órbita causando a aparição de um gradiente de campo elétrico. Pode-se então não esperar gradiente de campo elétrico no núcleo do Fe acima de T_C e sua aparição abaixo T_C . Esta hipótese é confirmada pelo estudo por espectroscopia Mössbauer de Eibschitz e col.³⁸¹ no qual o espectro consiste de uma única linha a temperaturas acima de T_C e um acoplamento quadrupolar surge simultaneamente com o desdobramento hiperfino que aparece abaixo desta temperatura. Deduz-se também que a magnetização é ao longo do canto do cubo e que o campo hiperfino decresce a baixas temperaturas.

Os parâmetros do "daubreelite" contrastam com os dados do "indite"³⁴⁶ que indicam o Fe^{2+} de alto spin no sítio octaedral. O espectro Mössbauer do "violarite" para 77 K consiste de um dubleto com pequeno deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar sugerindo Fe^{2+} de baixo spin nos sítios octaedrais. O contraste nos estados de spin entre "violarite" e "greigite" ou "daubreelite" tem sido usado para explicar as diferenças entre suas propriedades físicas e condições de formação. O spinel¹⁸⁰ inverso $In[Fe_{1+x}In_{1-x}]S_4$ tem íon no sítio octaedral de ferro que tem uma valência média que decresce para 2+ à medida que $x \rightarrow 0$. Deslocamento isomérico variando de 0,80 a 0,85 mm/s tem sido observado no $FeIn_2S_4$.

Dopagem do spinel normal³⁴¹ $Cu[V_2]S_4$ com Fe deverá substituir Fe^{3+} por vanádio para dar $Cu[V_{2-\delta}Fe_\delta^{3+}]S_4$. O deslocamento isomérico observado corresponde ao valor sugerido pela fórmula de Goodenough¹⁸⁰ $\bar{\delta}_{3T}(\text{oct}) = 0,35$ mm/s.

As fortes diferenças nos valores de δ_{2+} (tot) observados nos sítios tetraedrais do Fe^{2+} nos "spinel" é devido a variações nas interações $\text{Fe}^{2+}-\text{S}-\text{M}^{3+}$. No sistema¹⁸⁰ $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x[\text{Rh}_2]\text{S}_4$, o íon M^{3+} é o baixo-spin Rh(III): $t_{2g}^6 e_g^0$; e no $\text{Fe}_{1-x}\text{Cd}_x[\text{Cr}_2]\text{S}_4$ é o Cr^{3+} : $t_{2g}^3 e_g^0$. A característica saliente de cada sistema é uma ligação forte $\text{S}^{2-}-\text{M}^{3+}$ via orbitais vazios e_g nos íons M^{3+} . Isto causa uma forte interação com os orbitais t_2 no sítio A do Fe^{2+} : $e_g^3 t_{2g}^3$, que também tem uma ligação σ com os íons S^{2-} , resultando numa forte interação de tipo super-troca. No sistema $\text{Fe}_x\text{Cd}_{1-x}[\text{Cr}_2]\text{S}_4$ o deslocamento isomérico^{180,342} aparentemente decresce com o aumento de x como $\bar{\delta}_{\text{tet}}(2+) = (0,60 - 0,08x)$ m/s no intervalo $0,02 \leq x \leq 0,75$, o qual indica uma tendência para delocalizar o aumento da concentração de ferro. O sistema $\text{Fe}[\text{Cr}_{2-x}\text{Rh}_x]\text{S}_4$ mm/s no intervalo de composição $0 < x < 1,2$ mostrando também uma tendência a maior delocalização dos elétrons de spin minoritário com o aumento de número de vizinhos próximos Rh.

No $\text{Fe}[\text{Sc}_2]\text{S}_4$ os orbitais vazios de ligação σ no íon Sc^{3+} estão a uma energia muito alta para haver significativas transferências de carga. No $\text{Fe}[\text{Nb}_2]\text{S}_4$ a transferência de carga será dos íons Fe^{2+} : $e_g^3 t_{2g}^3$ reduzindo a valência efetiva no Fe^{2+} e aumentando δ .

1.10 Outros sulfetos contendo cobre

O composto CuGaS_2 também³⁴⁹ cristaliza com a estrutura chalcopirita, e a dopagem com ferro produz dois dubletos quadrupolares. Um tem um deslocamento isomérico de 0,75 mm/s cor -

respondente ao Fe^{2+} ; o outro tem um deslocamento isomérico de 0,34 mm/s correspondendo ao Fe^{3+} . Nas amostras dopadas o ferro está muito separado entre si para a transferência rápida de elétrons, de forma que são observados estados de valência distintos.

O $CuFe_2S_3$ é polimorfo. Uma fase cúbica contém cobre e ferro aleatoriamente distribuindo sobre os sítios dos cantos compartilhados dos tetraedros na estrutura "zincblend". O espectro Mössbauer indica íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} localizados e distintos na razão $Fe^{2+}/Fe^{3+} = 1,15$ com $\delta_{2+}(\text{tet}) = 0,72$ mm/s e $\delta_{3+}(\text{tet}) = 0,22$ mm/s. Abaixo de 270°C o $CuFe_2S_3$ transforma-se em arbanita. A espectroscopia Mössbauer indica um único dupletto com $\delta = 0,4$ mm/s. Os dados de difração de neutrons indicam um só momento de ferro de $3,2 \mu_B$ com acoplamento ferromagnético dentro de cada par Fe-Fe, mas com acoplamentos antiferromagnético entre os pares. A significativa redução do momento magnético do ferro é atribuído à grande transferência de carga de spin antiparalela entre pares acoplados antiferromagneticamente via interação de super-troca.

O Cu_5FeS_4 é caracterizado³⁴⁸ por diferentes fases. A altas temperaturas os seus cátions são estatisticamente distribuídos sobre os oito sítios dos cantos compartilhados dos tetraedros na estrutura "fluorite". Abaixo de 500 K, os cátions se ordenam entre estes sítios, e abaixo de 423 K, é formada uma fase complexa chamada "bornite". Abaixo de 79 K o espectro Mössbauer indica dois espectros, um com um deslocamento isomérico menor e pertence à fase paramagnética. Abaixo de 423 K o efeito Mössbauer sugere uma decomposição spinoidal numa fase pobre em

metal e rica em ferro $\text{Cu}_{5-3x+4}\text{Fe}_{1+x}\text{S}_4$, e uma fase rica em metal pobre em ferro $\text{Cu}_{5+3x-4}\text{Fe}_{1-x}\text{S}_4$. A fase rica em ferro é antiferromagnética e o deslocamento isomérico extrapolado para a temperatura ambiente é de aproximadamente 0,43 mm/s. O volume da fase paramagnética diminui com o decréscimo da temperatura, sugerindo um intervalo de temperaturas de ordenamento magnético como deve ser esperado se a desproporção espinoidal não alcançou o equilíbrio. Quando $x = 1/3$ o número de átomos de metal em cada fase é o mesmo; $\text{Cu}_4\text{Fe}_2\text{S}_6$ e Cu_8FeS_6 .

Já que não foi observada uma importante desestabilização do canto da banda $\text{S}^{2-}:3p^6$ devido ao caroço do $\text{Cu}^+:3d^{10}$ no sítio tetraedral de cobre, sugere-se que a estabilização de buracos³⁴⁹ na banda de valência de $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x[\text{Cr}_2]\text{S}_4$ para $0,5 < x < 0,7$ é provavelmente devido ao nível $\text{Cr}^{3+}:3d^3$ perto do topo da banda $\text{S}^{2-}:3p^6$.

Ando e col.³⁷⁹ mediram pelo efeito Mössbauer o sistema $\text{Fe}_{1-2x}^{2+}\text{Fe}_x^{3+}\text{Cu}_x^{-1}[\text{Cr}_2]\text{S}_4$ na temperatura de 77 K com três composições ($x = 0,02, 0,14, 0,35$) e interpretaram o espectro com base num modelo estocástico com dois espectros de seis linhas, correspondendo a Fe^{2+} e Fe^{3+} em sítios tetraedrais tendo superposição que depende da transferência de elétrons dos íons de Fe^{2+} para Fe^{3+} . O deslocamento isomérico de ambas componentes decresce linearmente com o aumento de x de acordo com a relação $\delta_{\text{tet}}(2+) = (0,72 - 0,3x)$ mm/s e $\delta_{\text{tet}}(3+) = (0,72 - 0,8x)$ mm/s.

A ambiguidade das¹⁸⁰ valências dos cátions no $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ for resolvida por estudos de efeito Mössbauer no ^{57}Fe e ^{119}Sn .

Apesar de os íons de Fe e Sn estarem nos mesmos sítios com simetria tetraedral, o íon de Fe mostra um grande desdobramento quadrupolar de 2,87 mm/s característica do ferro divalente, e no caso de Sn não foi observado desdobramento quadrupolar. As valências deduzidas dos cátions foram $\text{Cu}_{2+}\text{Fe}^{2+}_n\text{S}_n^{4+}\text{S}_4$.

1.11 Compostos Ba-Fe-S

Um número¹⁸⁰ de interessantes sistemas ternários Ba-Fe-S foram sintetizados e estudados^{184,335-339} pela espectroscopia Mössbauer. O Ba_2FeS_3 contém formalmente³³⁹ íons de Fe^{2+} e os tetraedros formam cadeias lineares de tetraedros que compartilham os cantos. Os dados da suscetibilidade magnética indicam a presença de íon de Fe^{2+} de alto spin com uma forte ligação antiferromagnética intercadeias e um deslocamento isomérico de 0,65 mm/s típico de $\delta_{2+}(\text{tet})$. O composto $\text{Ba}_4\text{Fe}_2\text{S}_6$ contém somente ferro trivalente em dois tipos de sítios, tetraedros isolados e emparelhados e os dois tipos têm um deslocamento isomérico comum de 0,20 mm/s característico de $\delta_{3+}(\text{tet})$.

A substituição de Al^{3+} por Ba^{2+} no quase isoestrutural³³⁶ $\text{Ba}_{3,6}\text{Al}_{0,4}\text{Fe}_2\text{S}_6$ introduz íons de Al^{3+} no complexo Ba-S e o elétron extra por íon de Al^{3+} aparenta reduzir os íons emparelhados. O espectro Mössbauer é muito complexo para interpretar apropriadamente o deslocamento isomérico e o desdobramento quadrupolar associados com pelo menos três tipos de ressonâncias: Fe^{3+} isolado, Fe^{3+} e $\text{Fe}^{2,5+}$ emparelhados.

O $\text{Ba}_7\text{Fe}_6\text{S}_{14}$ contém³³⁸ cadeias lineares "zig-zag", compostas de segmentos de tetraedros que compartilham três can-

tos e o comprimento do segmento da cadeia tem-se mostrado consistente com a periodicidade requerida para estabilizar estados eletrônicos itinerantes ocupados por elétrons de spin minoritário 3d às custas dos estados de bandas vazias. Formalmente, cada segmento de cadeia contém um buraco na banda $Fe^{2+}:3d^6$. O refinamento estrutural dá as distâncias $Fe_3-Fe_1-Fe_2$ dentro do segmento como 2,83 e 2,75 Å respectivamente, indicando emparelhamento Fe_1-Fe_2 . Também sugere a configuração $Fe_2-Fe_1-Fe_3$ que otimizará a ligação π sobre o átomo S_1 com orbitais e_g perpendiculares ao eixo do segmento da cadeia. Os íons Fe^{2+} têm um deslocamento isomérico característico de valência 2,5+. A análise estrutural prediz depois que é levado em conta a quase degenerescência orbital do íon Fe_2 , $\bar{\delta} = 0,41$ mm/s com alguma diferenciação entre os três diferentes tipos de íons de ferro. Os dados Mössbauer podem ser interpretados de duas formas : (1) $\delta = 0,17, 0,39, 0,66$ mm/s sugerindo Fe^{3+} , $Fe^{2,5+}$ e Fe^{2+} , ou (2) $\delta = 0,36, 0,36, 0,49$ mm/s correspondente a $\bar{\delta} = 0,41$ mm/s. Esta última interpretação é a preferida.

A unidade de estrutura³³⁸ básica do $Ba_6Fe_8S_{15}$ é um arranjo infinito de colunas de tetraedros FeS_4 . O único dubleto quadrupolar com um deslocamento isomérico na temperatura ambiente de 0,47 mm/s indica delocalização dos dois orbitais de spin minoritário e_g . Com a presença do Ba^{2+} o δ observado é consistentemente 0,02 mm/s abaixo do valor predito por Goodenough¹⁸⁰, de forma que a ligação π das interações Fe-S-F é aparentemente suficientemente forte para delocalizar os elétrons de spin minoritário.

O composto $Ba_9Fe_{16}S_{32}$ indica³³⁵ a presença de cadei-

as lineares de unidades FeS_4 que compartilham os cantos como no KFeS_2 , mas estas cadeias são mantidas juntas pela metade do número de íons de Ba^{2+} em comparação com os íons K^+ , de forma que não existe possibilidade de introduzir um Ba extra no espaço intersticial para dar $\text{Ba}_{8-x}\text{Fe}_{16}\text{S}_{32}$. O deslocamento isomérico observado é de 0,20 mm/s. Estudos posteriores têm identificado uma série de compostos $\text{Ba}_p(\text{Fe}_2\text{S}_4)_q$ contendo cadeias lineares Fe-S e correspondendo³⁴⁰ à fórmula $\text{Ba}_{1+1},\text{Fe}_2\text{S}_4$.

O composto $\text{Ba}_{15}\text{Fe}_7\text{S}_{25}$ tem uma estrutura¹⁸⁴ complexa contendo uma unidade isolada FeS_4 e duas unidades distintas trinucleares FeS_4 . A célula unitária tem sete átomos de ferro não equivalentes, o que dificulta a análise do espectro Mössbauer. A fórmula nominal corresponde a um elétron de spin minoritário por sete átomos de ferro inequivalentes, sugerindo um deslocamento isomérico de aproximadamente 0,18 mm/s para cinco átomos de 0,41 mm/s para dois átomos. O espectro observado, no entanto, foi analisado como consistindo de sete dubletos quadrupolares tendo um deslocamento isomérico comum de 0,20 mm/s. O Ba_3FeS_5 é um semicondutor¹⁸⁴ de alta sensibilidade contendo tetraedros isolados FeS_4 , e no espectro Mössbauer um único dublete quadrupolar com deslocamento isomérico de 0,17 mm/s à temperatura ambiente. Estes dados apresentam um problema interessante já que a valência formal corresponderia a Fe^{4+} , o que é difícil no caso de um sulfeto. O deslocamento isomérico é o esperado para o Fe^{3+} , mas se a valência é Fe^{3+} , então deveria haver um buraco nas bandas de enxofre $\text{S}^{2-}:3p^6$ e a formação identificável de ânions complexos S_2^{2-} nesta estrutura não parece existir buracos para evitar que o composto se torne metálico. Os da

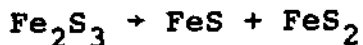
dos de suscetibilidade magnética indicam um estado de spin $S=2$ no sítio magnético. Para reconciliar estes dados conclui-se que os buracos na banda $S^{2-}:3p^6$ estão no complexo FeS_4 e deixa o spin +2 do enxofre acoplado antiparalelamente à configuração de spin majoritário $3d^5$ no íon Fe^{3+} . Sugere-se também que tem uma "back-donation" do spin de eletrons majoritários dos ligantes de enxofre $Fe:3d$ para criar uma configuração $Fe^{3+}:3d^5$ com um spin total $S = 2$.

O composto $BaVS_3$ contém cadeias³³⁷ lineares de octaedros VS_6 que compartilham faces, e a dopagem com ferro causa uma substituição do ferro de baixo spin por íons de V^{4+} no $BaVS_3:Fe$ estequiométrico, mais o Fe^{3+} alto spin para V^{4+} no $BaVS_3$ com 4% de deficiência de enxofre no $BaVS_3$. O deslocamento isomérico para o dubleto quadrupolar do Fe no composto de baixo spin é de 0,45 mm/s e no composto deficiente de enxofre é de 0,22 mm/s. No composto estequiométrico significativo "back-donation" dos íons S^{2-} aos vários orbitais e_g de baixo spin de átomos de Fe octaedrais, e dos íons V^{4+} vizinhos ao orbital de ferro, de parentesco t_{2g} , preservaram a neutralidade da carga no ferro. O deslocamento isomérico de 0,45 mm/s, e mais alto que 0,35 mm/s, esperado para Fe^{3+} alto spin octedral num sulfeto sugere que quase dois buracos na banda de valência são criados pela substituição do Fe baixo spin, e que estes buracos estão concentrados nos complexos vizinhos VS_6 . O valor anômalo de $\delta_{2+}(\text{tet})$ observado¹⁸⁰ para $BaFe_2S_3$ é de 0,41 mm/s. A estrutura do $BaFe_2S_3$ não é comum, contendo duas cadeias lineares na qual cada tetraedro compartilha três cantos. Esta estrutura é aparentemente estabilizada para per-

mitir a formação de ligações de três elétrons Fe-Fe perpendiculares à direção da cadeia. Nestas ligações de três elétrons, um elétron delocalizado de spin minoritário faz a ligação. Para isto acontecer entre sítios tetraedrais de ions Fe^{2+} , os orbitais de ligação π de parentesco e_g devem permanecer degenerados.

1.12 Outros sulfetos com propriedades interessantes

A superposição das bandas $Fe^{2+}:3d^6$ e $S^{2-}:3p^6$ dificulta a síntese por técnicas de altas temperaturas do Fe_2S_3 cristalino devido à reação não proporcional¹⁸⁰



na qual todos os buracos das duas bandas estão concentrados nos estados antiligantes do ânion complexo S_2^{2-} . No entanto, o Fe_2S_3 amorfo foi estabilizado e o espectro Mössbauer³⁸⁰ a 77°K exibe dois dubletos quadrupolares com deslocamento isomérico 0,35 e 0,51 mm/s sugerindo simetria axial, alto spin e uma coordenação distorcida tetraedral e octaedral. Foi investigada a correlação entre estrutura e ligação nos sistemas³⁶³ $A_xFe_yS_z$ onde A é o metal alcalino tendo o metal de transição coordenação tetraedral planar. A ligação pode ser caracterizada pelos momentos magnéticos medidos por suscetibilidade e por difração de neutrons. Os resultados experimentais são comparados com os desdobramentos do campo cristalino obtidos por cálculos baseados no modelo do campo cristalino forte numa tentativa de explicar a ocorrência de estados reduzidos de spin nos átomos de metal de transição em coordenação tetraedral em termos da armação da es -

trutura.

A análise por difração de raios-X e suscetibilidade magnética de amostras do sistema $^{352} \text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$, onde $x = 0, 0,1, 0,25, 0,50$ e $0,75$, indica a formação de uma série de soluções sólidas tendo a estrutura da pirita. Estes compostos são ferromagnéticas com a temperatura de Curie no intervalo $0^\circ - 125^\circ \text{K}$. Apesar da aparição de ordenamento magnético de longo-alcance, as medidas por efeito Mössbauer de ^{57}Fe para 300 K, 100 K e 5 K não exibem desdobramento magnético hiperfino. Isto é interpretado como evidência de que os ferros divalentes permanecem no estado de baixo spin através de todo o sistema, e que o processo de ordenamento magnético envolve elétrons localizados nos íons de cobalto. As tendências no deslocamento isomérico no desdobramento quadrupolar são correlacionadas com as constantes da rede. Os sistemas 359 intercalados Fe_xTiS_2 ($x = 1/4, 1/3$ e $1/2$) e $\text{Fe}_{1/3}\text{NbS}_2$ foram preparados e caracterizados pelo efeito Mössbauer. Através do deslocamento isomérico foi deduzido que o átomo de ferro está no estado de alto spin $2+$. O $\text{Fe}_{1/2}\text{TiS}_2$ mostra um ordenamento magnético à baixa temperatura de 140 K e um campo interno de aproximadamente 30 KOe. Medidas Mössbauer com a temperatura permitem calcular a massa efetiva que vibra da ressonância e a temperatura da rede, a qual está correlacionada com os modos de ligação do enxofre nestes compostos.

Estudos Mössbauer 348 foram feitos no FePS_3 entre 125K e 450 K. O espectro Mössbauer consiste num dubleto assimétrico com uma razão de $- 0,93$ à temperatura ambiente. A assimetria é atribuída ao efeito Goldanskii-Karyagin; a anisotropia da rede é de $- 1,4$ com a maior vibração paralela ao eixo c da célula uni

tária monoclinica e a temperatura de Debye e de - 200 K. A estrutura magnética³⁶¹ de $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ dopado com ^{57}Fe foi investigada pela espectroscopia Mössbauer, observando-se ordenamento não-colinear do primeiro tipo de F.C.C. tanto nas fases metálicas como anti-ferromagnéticas. A vizinhança local dos momentos magnéticos é fraca nestes sistemas; os momentos magnéticos decrescem uniformemente nos sítios de Ni por substituição de Se. Aumentando-se x os momentos magnéticos diminuem sem mudanças descontínuas na fase fronteira metal-semicondutor. O momento magnético de Ni roda em direção do $\langle 111 \rangle$ com o aumento da temperatura no $\text{NiS}_{1.6}\text{Se}_{0.4}$.

O espectro Mössbauer do Fe^{57} foi tomado entre 79 - 300 K para o FeMo_2S_4 monoclinico com a estrutura de camadas. O estado divalente do Fe foi confirmado, e a temperatura anti-ferromagnética de Neel foi determinada como $101,5 \pm 0,5$ K. Os spins do Fe^{2+} mostraram-se perpendiculares ao plano abc da célula monoclinica abaixo do ponto de Neel. O espectro paramagnético tomado perto do ponto de Neel contém linhas adicionais não resolvidas, que foram consideradas como indicação do ordenamento magnético de curto alcance devido à natureza bi-dimensional do ordenamento magnético.

O sistema $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{V}_{1-y}\text{S}_2$ foi estudado pela espectroscopia Mössbauer³⁵⁰. Quando $x = 0$ (sem Li), o Fe é divalente e com baixo spin ($S = 0$) e V pentavalente compensador deve ser produzido de acordo com $\text{Fe}_y^{2+}\text{V}_{2y}^{5+}\text{V}_{1-3y}^{4+}\text{S}_2$. Quando $x = 1$, o Fe permanece divalente e de baixo spin somente a pequenas concentrações ($y = 0,1$), mas alguns dos átomos de V desenvolvem um momento magnético. Para concentrações mais altas de Fe ($x = 1$, $y \geq 1/4$) alguns dos átomos de Fe também desenvolvem um momento.

O papel do método de preparação, tratamento térmico e a não estequiometria, o ordenamento cristalográfico e magnético do chalcogeneto FeTi_2S_4 não é bem entendido até hoje. A espectroscopia Mössbauer⁵⁶² entre 4,2 K e 300 K mostram marcadas diferenças entre amostras estequiométricas e não estequiométricas, e pequenas ou nenhuma diferença entre os diferentes métodos de tratamento e de preparação. O sistema FeSc_2S_4 foi estudado pelo efeito Mössbauer³⁶⁰ até 1,5 K. O espectro foi analisado pela distribuição de dubletes cujo número, intensidade e desdobramento hiperfino quadrupolar variam com a temperatura. Uma primeira tentativa de interpretação é feita usando-se um modelo generalizado de Hartmann-Boubon, e a influência no nível nuclear do Fe^{57} no tunelamento coerente entre três poços de potencial equivalentes e considerados. Uma segunda interpretação é proposta tomando-se em consideração o efeito do dublete do estado fundamental do acoplamento spin-órbita de segunda ordem, os quais induzem desdobramentos na ordem de 1 cm^{-1} nos estados com degenerescência orbital dos íons. A variação com a temperatura do componente principal $V_{zz} (< 0)$ do gradiente de campo elétrico é determinada para diferentes valores de deslocamentos.

Os parâmetros Mössbauer de sistemas³⁵⁸ $[\text{Fe}_6\text{M}_2\text{S}_8(\text{SR})_9]^{3-}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) e $[\text{Fe}_6\text{W}_2\text{S}_8(\text{OMe})_3(\text{SP}_n)_6]^{3-}$ foram obtidos a 4,2, 77, 195 e 293 K. Estes são muito similares aos parâmetros obtidos nos complexos $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4]^{2-}$. Baseado no deslocamento isomérico cada ferro é considerado tendo um estado total de oxidação de 2,5, implicando que o Mo ou W têm um estado de oxidação entre 3 e 4. A redução eletroquímica dos

trianons para o 4^- , 5^- , 6^- e até 7^- tem sido monitoradas.

Os sistemas amorfos $^{359}\text{Fe}_{78}\text{B}_{12}\text{S}_{10}$ foram investigados pelo efeito Mössbauer sobre um amplo intervalo de temperatura entre 4,2 e 750 K. O deslocamento isomérico apesar de ser menor que o do ferro cristalino para 4,2 K tem uma dependência similar na temperatura. O desdobramento quadrupolar médio é zero abaixo da temperatura de Curie T_F . O campo hiperfino médio é proporcional a $(T/T_F)^{3/2}$ para $0,03 \leq T/T_F \leq 0,5$, mas varia mais lentamente para $T/T_F \leq 0,03$. Os elétrons de condução aparentam ter um papel importante em reduzir a importância da natureza amorfa das ligas. A magnetização da amostra quase aleatoriamente alinhada para a temperatura ambiente ou abaixo, está principalmente no plano da amostra entre 500 e 700 K. Voltando à temperatura ambiente após o recozimento em 706 K, a magnetização tem uma componente grande fora do plano.

Os sistemas intercalados Fe_xNbS_2 ($x = 1/4, 1/3, 1/2$), $\text{Fe}_{1/6}\text{Sn}_{1/6}\text{NbS}_2$ foram preparados 359 e caracterizados pela espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe e ^{119}Sn . Os parâmetros Mössbauer indicam que a configuração eletrônica do átomo de ferro nestes compostos pode ser atribuído ao Fe^{2+} de alto spin, e ao Sn^{2+} no composto $\text{Fe}_{1/6}\text{Sn}_{1/6}\text{NbS}_2$. As medidas com temperatura indicam que os átomos hospedeiros estão na estrutura tridimensional metal-enxofre.

O sistema $\text{IT-Fe}_x\text{Ta}_{1-x}\text{S}_2$ indica um comportamento 353 não comum na dependência com a temperatura da suscetibilidade magnética e do deslocamento isomérico do ^{57}Fe como resultado de uma transição do Fe^{3+} de baixo spin ($^1\text{A}_{1g}$) para o alto spin ($^5\text{T}_{2g}$). A razão de flutuação $^1\text{A}_{1g} + ^5\text{T}_{2g}$ é maior que 10^7s^{-1} .

Questões relacionadas com a natureza detalhada da proposta transição baixo spin - alto spin são resolvidas pela interpretação quantitativa dos dados Mössbauer e da suscetibilidade, indicando que o intervalo de energia E_g do estado baixo spin e estado alto spin é dependente da temperatura, e que esta dependência pode ser quantitativamente compreendida em termos das energias do campo cristalino e das regras de Hund.

O estudo de Fe_2SiS_4 pelo ³⁵⁴ efeito Mössbauer e medidas de magnetização indicam desde 127 K, um arranjo antiferromagnético ao longo de O_y para os sítios m , assim como um ordenamento parcial induzido do mesmo tipo para os sítios $\bar{1}$. A 33K, os spins de Fe^{2+} no sítio $\bar{2}$ estão completamente ordenados e ao mesmo tempo observa-se um rearranjo na estrutura magnética. O modelo complexo observado é análogo ao do Fe_2GeS_4 , isto é, antiferromagnético ao longo de O_x e ferrimagnético ao longo de O_z .

Os experimentos Mössbauer ³⁵⁵ do $\text{Cu}_2\text{FeGeS}_4$ têm mostrado que o nível do orbital fundamental dos íons Fe^{2+} é $|L_2=0\rangle$, o que corresponde à existência de um plano fácil de magnetização perpendicular ao eixo tetragonal; na fase antiferromagnética, os momentos magnéticos estão dentro do plano. O desdobramento tetragonal do dubleto orbital Γ_3 está $\sim 1430 \text{ cm}^{-1}$ e a temperatura de Neel é de $12,3 \pm 0,3 \text{ K}$. Um cálculo autoconsistente do campo molecular é usado para explicar a ordem de magnitude do campo hiperfino observado a baixa temperatura ($H_{hf} = 167 \pm 2 \text{ KOe}$ a $4,2 \text{ K}$).

O espectro Mössbauer à temperatura ³⁵⁶ ambiente do $\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{S}$ com $y > 0.1$ mostra em alguns casos linhas amplas

não simétricas. Este espectro complexo pode ser explicado pela ocorrência meta-estável simultânea do estado 1c de alta temperatura junto com o estado semicondutor 2c de baixa temperatura. O comportamento da mudança do espectro Mössbauer dependente do tempo após esquentar a amostra acima da temperatura de transição para a fase 2c prova que os efeitos de histeresis afetam as propriedades elétricas e magnéticas relacionadas com esta transição e também podem ser explicados pela coexistência destas duas estruturas.

O mineral "raswumite" KFe_2S_3 ocorre naturalmente³⁵¹ em ambientes "pegmatitic" ou "mofic". Cristaliza em espaço ortorrômbico com Grupo Espacial Cmc21 sendo isoestrutural com $BaFe_2S_3$. De acordo com a fórmula química uma metade dos íons de ferro deverão ser Fe^{2+} , e a outra metade Fe^{3+} , ambos ocupando aleatoriamente as mesmas posições cristalográficas da rede. O espectro Mössbauer, no entanto, indica um dublete correspondente ao sítio tetraedral. O desdobramento quadrupolar $\Delta E_q = 0,53$ mm/s indica um desvio distinto do tetraedro Fe-S da simetria cúbica. A existência de um dublete em vez de dois (Fe^{2+} , Fe^{3+}) pode ser explicada pela delocalização eletrônica de Fe^{2+} e Fe^{3+} em sítios vizinhos cristalograficamente equivalentes conduzindo a uma interação hiperfina intermediária no espectro Mössbauer. A densidade eletrônica no núcleo tem um valor entre os valores para os íons puros Fe^{2+} e Fe^{3+} sugerindo que $\sim 10^{-8}$ s, o tempo de vida média no núcleo do ferro no estado excitado.

REFERÊNCIAS

- 1) C.A. Taft, D. Raj and J. Danon, J. Phys. (Paris) Colloq., 35, C-6-241 (1974).
- 2) C.A. Taft, D. Raj and J. Danon, J. Phys. Chem. Solids 36, 283 (1975).
- 3) C.A. Taft, J. Phys. (Paris) 38, 15 (1977).
- 4) C.A. Taft, N.G. de Souza, S.F. da Cunha, H. Pollak and R. S. de Biasi, International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect, Rumania (Bucharest), 1, 179 (1977).
- 5) C.A. Taft, S.F. Cunha, N.G. Souza and N.C. Furtado, J. Phys. Chem. Solids 41, 16 (1980).
- 6) R.B. Scorzelli, C.A. Taft, J. Danon and V.K. Garg, J. Phys. C11, 1397 (1978).
- 7) C.A. Taft and M.A. de Paoli, Chem. Phys. Lett., 68, 94 (1979).
- 8) R.S. de Biasi, C.A. Taft and N.C. Furtado, J. Magn. Magn. Mat. 21, 125 (1980).
- 9) C.A. Taft and M. Braga, Phys. Rev. 21, 5802 (1980); S.K. Lie, M. Braga and C.A. Taft, Phys. Rev. B, submetido para publicação.
- 10) R.S. de Biasi, C.A. Taft and N.C. Furtado, J. Mag. and Magn. Mater. 23, 211 (1981).
- 11) T.P. Arsenio, Z. Arguello, P.H. Domingues, N.C. Furtado and C.A. Taft, Phys. Status Solidi 110, K129 (1982).
- 12) S.K. Lie and C.A. Taft, Chem. Phys. Lett. 89, 463 (1982).
- 13) P.H. Domingues, T.P. Arsenio, N.C. Furtado and C.A. Taft, Phys. Status Solidi B14, K161 (1982).
- 14) D.M. Cooper, D.P.E. Dickson, P.H. Domingues, G.P. Gupta, C. E. Johnson, M.F. Thomas, C.A. Taft and P.J. Walker, J. Mag. and Magn. Mater. 36, 171 (1983).
- 15) S.K. Lie and C.A. Taft, Phys. Rev. B, 28, 7308 (1983).
- 16) P.H. Domingues, J.M. Neto, C.A. Taft, N.C. Furtado e T.P. Arsenio, Solid State Communications, 56, 193 (1985).

- 17) R.S. de Biasi, C.A. Taft, and N.C. Furtado, *J. Mat. Sci.*, 5, 1191 (1986).
- 18) I.L. Torriani, Z.P. Arguello, A.R. Freiria Filho and J.P. Suassuna, and C.A. Taft. *J. Mat. Sci.* 23, 1068 (1988).
- 19) R.S. de Biasi, C.A. Taft and N.C. Furtado, *J. Mat. Sci. Lett.* 6, 1185 (1987).
- 20) Y.R. Sharma, L. Iannarella, F.E. Wagner, C.A. Taft, N.C. Furtado and T.P. Arsenio, *Int. Conf. on Appl. of Mössbauer Spectroscopy, Australia (1987)*. *Hyperfine Interactions*, 41 517 (1988).
- 21) T.P. Arsenio e C.A. Taft, *Notas de Física*, CBPF MO-005/85.
- 22) T.P. Arsenio e C.A. Taft, *Notas de Física*, CBPF-NF-024/84
- 23) W. Bronger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 359, 225 (1968).
- 24) W. Kerler, W. Neuworth, E. Fluck, P. Kugh and B. Zimmerman, *Z. Phys.* 173, 321 (1963).
- 25) D. Raj, S.P. Puri, *J. Chem. Phys.* 50, 3184 (1969).
- 26) Z.P. Arguello, I. Torriani, N.C. Furtado, T.P. Arsenio and C.A. Taft, *J. Crystal Growth*, 67, 483 (1984).
- 27) A. Mauger, M. Escorne, C.A. Taft, N.C. Furtado, Z.P. Arguello and T.P. Arsenio, *Phys. Rev. B30*, 5300 (1984).
- 28) I. Solomon, *Compt. Rend.* 250, 3828 (1960).
- 29) Y. Ito, M. Nishi, C.F. Majkrzate and L. Passell, *J. Phys. Soc. Japan* 54 (1985)348.
- 30) A.J. Jacobson and L.E. McCandlish, *J. Solid State Chem.* 29, 355 (1979).
- 31) M. Nishi, Y. Ito and A. Ito, *J. Phys. Soc. Japan* 52,3602 (1983).
- 32) W. Bronger and P. Muller, *J. Less. Common Met.* 70, 253 (1980).
- 33) W. Bronger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20(1981)52.
- 34) J.C. Ward, *Rev. Pure Appl. Clam.* 20, 175 (1970).

- 35) D.J. Vaughan, and J.R. Craig; Mineral Chemistry of Metal Sulfides - Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1978.
- 36) L. Pauling and M.L. Haggins, Z. Kristallogr. 87, 205(1934).
- 37) H. Haraldsen and W. Klemm, Z. Anorg. Alleg. Chem. 223, 409 (1935).
- 38) H. Haraldsen, Avh. Ner. Vidensk. Akad. Oslo. Mat. Naturvidensk Kl, 4, 3 (1947).
- 39) A. Serres, J. Phys. Radium 14, 689 (1953).
- 40) L. Pauling in the Nature of Chemical Bond (Cornell University Press, U.S.A.) (1960).
- 41) F. Hulliger and F. Moorer, J. Phys. Chem. Solids 26, 429 (1965).
- 42) A.A. Temperlay and H.W. Lafevere, J. Phys. Chem. Solids 27, 85 (1966).
- 43) S. Miyahara and T. Teranishi, J. Appl. Phys. 34,896(1968).
- 44) K. Adachi, K. Sato and M. Takeda, J. Phys. Soc. Japan 26, 631 (1969).
- 45) P.A. Montano and M.S. Seehra, Solid State Commun. 20, 897 (1976).
- 46) E. Baggio-Saitovitch, R. Garg and V.K. Garg, Proceed. Ind. Nat. sci. Acad. E 19, 861(1982).
- 47) T.A. Bither, R.J. Bouchand, W.H. Cloud, P.C. Donohue, and W.T. Siemons, Inorg. Chem. 7, 2208 (1968).
- 48) T.M. Baleshta and H.P. Dibbs, Mines Branch Technical Bulletin TB 106 (1969) Ottawa, Canada.
- 49) R.T. Shuey in Semiconducting ore Minerals Development In Economic Geology No. 4 (1975), Elsevier, Amsterdam, Holland.
- 50) V.P. Gupta, N.M. Ravindra and V.K. Srivastva, J. Phys. Chem. Solids 41, 145 (1980).
- 51) I. Soloman, Compt. Rend. 250, 3828 (1960); Compt. Rend. 251, 2675 (1960).
- 52) P. Imbert, A. Gerard and M. Winterberg, Compt. Rend. 256, 4391 (1963).

- 53) J.A. Morice, L.V.C. Rees, and D.T. Rickard, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 31, 3797 (1969).
- 54) R.H. Goodmann and J.E. Richardson, *Rev. Sci. Instr.* 37, 283 (1966).
- 55) R.H. Goodman, *Chem. Cad.* 18, 31 (1966).
- 56) P. Debrunner, R.W. Vaughan, A.R. Champion, J. Cohen, J.A. Moyses Jr., and H.G. Drickamer, *Rev. sci. Instr.* 37, 1310 (1966).
- 57) R.W. Vaughan and H.G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* 47, 468 (1967).
- 58) A. Gerard, *Coll. Int. Centre Nat. Rech. Sci.*, No. 157 Orsay (1965). Edition du Centre National de la Recherche Scientifiques, Paris, (1967) pp. 55-67.
- 59) J.F. Lofelhocz, R.A. Friedel and T.P. Kohnman, *Geochim. Cosmochim. Acta* 31, 2261 (1967).
- 60) P.A. Montano, *Fuel* 56, 397 (1977).
- 61) P.A. Montano, in *Characterization of Iron Bearing Minerals In Coal- in advances in Chemistry Series, no. 192: Coals-structure C Symposium Honolulu, 1979*, ed. by M.L. Gorbaty and K. Ouchi (Am. Chem. Soc. Washington 1981) pp 337-61.
- 62) L.M. Levinson and I.S. Jacobs, *Fuel* 56, 453-4 (1977).
- 63) D.L. Williamson, T.W. Guettinger and D.W. Dickerhoof in *Mössbauer Spectroscopy and It's Chemical Applications Advances in Chemistry Series no. 194* (American Chem. Soc. Washington 1981), pp. 177-208.
- 64) E. Ye. Vainshtein, P.M. Valor, g.P. Barasanov and N. Ye. Yakovleva, *Geochim. Int.* 717 (1967).
- 65) B.J. Evans, R.G. Johnson, F.E. Senftte, C. Blaine Cecil and F. Dunlop, *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 761 (1982).
- 66) A.H. Zhetbaev and D.K. Kaibov, *Izv. Nauk. Kaz. SSSR, Ser. Fiz. Mat.* 6, 78 (1968).
- 67) G.N. Goncharov, Yu. M. Ostonevich, S.B. Tomilov, and L. Cser, *Phys. Stat. Solid* 37, 141 (1970).

- 68) G.N. Goncharov, Yu. M. Ostanovich and S.B. Tomilov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Geol.* 8, 79 (1970).
- 69) R.A. Baker, *Water Res.* 6,9(1972).
- 70) L. Marusak, P.L. Walker, Jr., and L.N. Mulay, *IEEE Trans. on Mag.* MAG-12, 889(1976); A.C. Banerjee, *Ind. J. Chem.* 14A, 845 (1976); V.P. Gupta, A.K. Singh, K. Chandra and N. G.K. Nair, *Thermochim. Acta* 48, 175 (1981).
- 71) L. Marusk and L.N. Mulay, *J. Appl. Phys.* 50, 7807(1979); P.A. Montano, P.P. Vaishnava, J.A. King and E.N. Eisentrout, *Fuel* 60, 712 (1981).
- 72) H.J. Shyu, P.P. Vaishnava and P.A. Montano, *Fuel* 60,1022 (1981); P.A. Montano and P.P. Vaishnava, *Proceed. Ind. Nat. Sci. Acad. E* 17, 281 (1982).
- 73) B.M. Moiseev and T.V. Tkachova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 246, 1462 (1979)/*Dokl. Acad. Sci. USSR- Earth Science Section (Engl. Transl.)*.
- 74) T.V. Tkacheva and B.M. Moiseev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 252, 1462 (1980)/*Dokl. Acad. Sci. USSR - Earth Science Section (Engl. Transl.)*.
- 75) S. Music, H. Leidheiser, Jr., and G.W. Simmons, *Bull. Soc. Chem. Beograd.* 46, 571 (1981).
- 76) T.S. Gendler, P.V. Florenskii and R.N. Kuźmin, *Astron. Vestn* 11, 179 (1977)/*Sol. System. Res (Engl. Transl.)* 11, 150 (1977).
- 77) E.D. Stevens, M.L. De Lucia and P. Coppens, *Inorg. Chem.* 19, 813 (1980).
- 78) A.K. Cheetham, A.J. Cole and G.J. Long, *Inorg. Chem.* 20, 2747 (1981).
- 79) A. Vertes, K. Jonas, I. Czako-Naggy and E. Nemezc, *Radiochem. Radioanal. Lett.* 48, 93 (1981).
- 80) I.P. Suzdalev, I.A. Vinogradov and V.K. Imslennik, *Sov. Phys. Solid State* 14, 1136 (1972).
- 81) J.O. Figueiredo and V.K. Garg, *Radiochem. Radioanal. Lett.* 18, 233 (1974).

- 82) I.D. Cherkes and V.P. Shumeyko in Proceedings of Int. Nat. Conf. on Mössbauer Spectroscopy, Carcow, Poland, vol. 1, pp. 389 (1975) Eds. A.Z. Hryniewicz and J.A. Sawcki (Wykonano W. Powielarni Akademii Gonnitcho-Hutniczej in S. Staszeca, Carcow, Poland 1975).
- 83) D.N. Abishev, Vei-B. Voitkovskii, A.V. Astachov, Z.N. Bal tinova and L.J. Sergizina in Proceedings of Int. Nat. Conf. on Mössbauer Spectroscopy, Bucharest, Romania, vol. 1, pp 373(1977), Eds. D. Barb and D. Tarina (Revue Roumaine de Physique and Documentation office, Central Institute of Physics, Bucharest, Romania, 1977).
- 84) D.P.E. Dickson, L. Heller-Kallai and I. Rozenon, Geochim. Cosmichim. Acta 43, 1449 (1979).
- 85) G.V. Tyulenev, G.I. Marks, A.K. Krethman, and V.A. Vamek. Inv. Sib. Ord. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk. 14, 21 (1976).
- 86) V. Kothekar, Proceed. Int. Nat. Sci. Acad. Part A, 40, 112 (1974).
- 87) R.G. Burns and J.D. Vaughan, Am. Mineral. 55, 1576(1970).
- 88) A. Kjekshus and D.G. Nicholson, Acta Chem. Scand. 25, 866 (1971).
- 89) J.B. Goodenoyh, J. Solid State Chem. 5, 144 (1972).
- 90) S.L. Finklea, III, L. Cathey, and E. Amma, Acta Crystallogr. Sect. A, 32, 529 (1976).
- 91) H.H. Eysel, H. Siebert, and G. Agiorgitis, Z. Naturforsch (B), 24, 932 (1969).
- 92) J.B. Ward and D.G. Howard, J. Appl. Phys. 47,388 (1976).
- 93) L.N. Kramer and M.P. Klein, J. Chem. Phys. 51,3618(1969).
- 94) V.K. Garg, Y.S. Liu and S.P. Puri, J. Appl. Phys. 45, 70 (1974).
- 95) R. Garg and V.K. Garg, Appl. Phys. 16, 175 (1978).
- 96) R. Garg, Vishwamitter, V.P. Gupta and V.K. Garg, J. Phys. C-1, 355 (1980).

- 97) V.K. Garg, J. Appl. Phys. 52, 373 (1981); Rev. Bras. Fis. 10, 635 (1980).
- 98) Y.S. Liu, Phys. Rev. B 29, 79 (1984).
- 99) R. Garg, E. Galvão da Silva, Y.S. Liu and V.K. Garg, Solid State Commun. 50, 1 (1984).
- 100) R. Garg, E. Galvão da Silva, Y.S. Liu and V.K. Garg, Solid State Commun. 54, 305 (1985).
- 101) G. Brostigen, and A. Kjekshus, Acta Chemica Scandinavica 24, 2983 (1970).
- 102) V.K. Garg, Proceed. Proceed. 14th Annual Meeting of Bras. Phys. Soc. Rio de Janeiro, July 1980, pp. 126.
-
- 103) R. Garg and V.K. Garg, Proceed. Ind. Nat. Sci. Acad. E 17, 858 (1982).
- 104) H. Strung, Mineralogical Tables (Akademie Verlag, Leipzig, 1957); G. Brostigen and A. Kjekshus, Acta Chemica Scandinavica 23, 2186 (1969) and references therein; E.K. Li, K. M. Johnson, D.E. Eastman and J.L. Freeouf, Phys. Rev.Lett. 32, 470 (1974).
- 105) M.L. Huggins, Phys. Rev. 19, 369 (1922); Z. Krist. 96, 384 (1973); W.F. de Jong, Physica 6, 325 (1926); J. Garrido, Bull. Soc. Franc. Mineral., 74, 397 (1951); R.W.G. Wycoff, Crystal Structures 1, 355 (1963); W. Gorzkowski, Acta Phys. Polon. 24, 527 (1964); H. Strung, Neus Jahrb. Mineral. Monatsh. 9, 247 (1965); W.B. Pearson, Z. Krist. 121, 449 (1965); G. Brostigen, A. Kjekshus and Chr. Romming, Acta Chem. Scand. 27, 2791 (1973) and references therein; B. Mason, L.g. Berry, in Elements of Mineralogy (W.H. Freeman and Co. San Francisco, 1960) p. 260.
- 106) P. Zory, Phys. Rev. 140, A 1401 (1965).
- 107) J.D. Donaldson, A. Kjekshus, D.G. Nicholson and M.J. Trecker, Acta Chem. Scandinavica 26, 3215 (1972).
- 108) R.W. Grant, R.M. Housley and U. Gonser, Phys. Rev. 178, 523 (1969).
- 109) G.M. Bancroft in Mössbauer Spectroscopy: An Introduction for Chemists and Geochemists, John Wiley & Sons, N.York, USA (1973) p. 40.

- 110) Mössbauer Effect Data Index (1976). Eds. J. G. Stevens and V.E. Stevens, Plenum Press, N.York, USA (1978).
- 111) Mössbauer Effect Data Index (1958-1965) Ed. A.H. Muir, Jr., K.J. Ando and H.M. Coogan, Interscience, N.York, USA (1966).
- 112) R.M. Housley, U. Gonser and R.W. Grant, Phys. Rev. Lett. 20, 1279 (1968).
- 113) R.M. Housley, R.W. Grant and U. Gonser, Phys. Rev. 178, 514 (1969).
- 114) V.I. Goldanskii, E.F. Makarov, I.P. Suzdalev and I.A. Vinogradov, Phys. Rev. Lett. 20, 137 (1968), Sov. Phys. JETP 31, 407 (1970).
- 115) M.E. Fleet, Can. Mineral. 10, 255 (1970).
- 116) G. Riedel and T. Dutzmann, Mater. Res. Bull. 15, 1409 (1980).
-
- 117) G. Brostigen and A. Kjekshus, Acta Chemica Scandinavica 24, 2983 (1970).
- 118) W.N. Strassen and R.D. Heyding, Can. J. Chem. A6, 2159 (1968).
- 119) H.T. Evans, Jr., R.A. Berner and C. Milton, Geol. Soc. America, Annual Meeting 1962, p. 47.
- 120) H.T. Evans, Jr., C. Milton, E.C.T. Chao, I. Adler, C. Ingram and R.A. Berner, U.S. Geol. Surv. Profess. Papers 475 D - 1964, p. D64.
- 121) R.A. Berner, Science 137, 669 (1962).
- 122) R.A. Berner, J. Geol. 72, 293 (1964).
- 123) D.J. Vaughan, Am. Mineral. 54, 1190 (1969); 55, 1847 (1970). A.H. Clark, Neus Jahrb Mineral Monatsch 6, 282 (1969).
- 124) L.A. Taylor and L.W. Finger, Carnige Institute of Washington, Geophys. Lab. Ann. Rept. 69, 318 (1970).
- 125) A.H. Clark and A.M. Clark, Neus Jahrb Mineral Monatsch 8, 259 (1968).
- 126) S. Takano and A.M. Clark, J. Sci. Hiroshima Univ. Ser. C5, 287 (1967).

- 127) G. Springer, Neus Jahrb Mineral Monatsch 8, 252 (1968).
- 128) F. Gronvald and E.F. Westrum, Acta Chem. Scand. 13, 24 (1959).
- 129) E.F. Westrum, C. Chou and F. Gronvald, J. Chem. Phys. 30, 761 (1959).
- 130) H. Zoka, L.A. Taylor and S. Takeno, J. Sci. Hiroshima Univ. Ser C7, 37 (1973).
- 131) O. Kouvo, Y. Vuorelainen and J.V.P. Long, Am. Mineral. 48, 511 (1963).
- 132) E.F. Bertaut, P. Burlet and J. Chappert, Solid State Commun. 3, 335 (1965).
- 133) M. Uda, Z. Anorg. allgem. Chem. 361, 94 (1968).
- 134) R.A. Berner, Am. J. Sci. 265, 773 (1967).
- 135) D.J. Vaughan and M. S. Ridout, J. Inorg. Nucl. Chem. 33, 74 (1971).
- 136) A. Kjekshus, D.G. Nicholson and A.D. Mukherjee, Acta Chem. Scand. 26, 1105 (1972).
- 137) A.Kjekshus and D.G.Nicholson, Acta Chem.Scand.25,866(1971); S.Burman and D.N.Sathyanargyana, Trans.Met.Chem.4,364(1979).
-
- 138) C.T. Prewitt and V. Rajamani - Electron Interaction and Chemical Bonding in Sulfides Ir - Sulfide Mineralogy, Mineralogical Society of America, Short Course Note Ed. P.H. Ribbe vol. 1, cap. 3, USA, Washington DC (1974).
- 139) J. Suwalski, J. Pekoszewski and J. Leciejewicz. J. Phys. Soc. Japan 26, 1546 (1969).
- 141) R. Erd, H.T. Evans and D.H. Richter, An. Mineral. 42, 309 (1957).
- 142) N.K. Belov, Mineralog. Sb. L'vovskogo Geol. Obshch - pri Universitate No. 12, 45 (1958).
- 143) L.A. Taylor and K.L. Williams, Am. Mineral, 57, 1571(1972).
- 144) F.V. Chukhsov, A.D. Genkin, S.K. Soboleva, Iskopaemye, No. 2, 61 (1965).

- 145) E.F. Makarov, A.S. Marfunin, A.R. Mkrtchyan, G.N. Nadzharyan, V.A. Povitskii and P.A. Stukan, *Sov. Phys. - Solid State* 11, 39 (1969).
- 146) E.F. Makarov, V.A. Povitskii and R.A. Stukan, *Bull. Akad. Nauk SSSR, Physical Ser* 34, 864 (1971).
- 147) B.J. Skinner, R.C. Erd and F.S. Grimaldi, *Am. Mineral* 49, 543 (1964).
- 148) J. Jedwab, *Bull. Soc. Belg. Geol. Paleontol. Hydrol.* 76, 27 (1968).
- 149) D.P. Bobrovnik, *Mineral* 56, 21, 282 (1967).
- 150) M. Uda, *Am. Mineral* 50, 1487 (1965); *Z. Anorg. Allog. Chem.* 350, 105 (1967).
- 151) S. Yamaguchi and T. Katsurai, *Kolloid z.*, 170, 147 (1960).
- 152) A.M. Freake and D. Tate, *J. Biochem. Microbiol. Technol. Eng.* 3, 29 (1961).
- 153) E. Flaig, H.P. Boem and B. Nuber, *Naturwissenschaften* 54, 515 (1967).
- 154) M.R. Spender, J.M.D. Coey and A.H. Morish, *Cand. J. Phys.* 50, 2313 (1972).
- 155) R.A. Berber, *Am. J. Sci.* 165, 773 (1967).
- 156) S. Yamaguchi, H. Wada and H. Nozaki, *J. Phys. C4*, L172 (1971).
- 157) M. Uda, *Sci. Pap Inst. Phys. Chem. Res.* 62, 14 (1968).
- 158) D.J. Vaughan, *Aspects of Structure and Bonding in the Iron Sulfides and excited Minerals. D. Phil. Thesis, Univ. of Oxford* (1971).
- 159) J.M.D. Coey, M.R. Spender and A.H. Morish, *Solid State Commun.* 8, 1605 (1970).
- 160) D.J. Vaughan, R.G. Burns and V.M. Burns, *Cheochem. Cosmochem. Acta* 35, 365 (1971).
- 161) V. Rajamani and C.T. Prewitt, *Cand. Mineral* 12, 178 (1973).
- 162) V. Rajamani and C.T. Prewitt, *Am. Mineral* 60, 39 (1975).

- 163) A.S. Marfunin and A.R. Mkrtchyan. Geokhimiya 1094, 1163 (1963)/Geochem. Int. 980-9(1967).
- 164) B.V. Borshagovskii, A.S. Marfunin, A.P. Mkrtchyan, R. A. Stukan and G.N. Nadzharyan, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser Khim 1267-71 (1968)/ Bull. Acad. sci. USSR Div. Chem. Sci. 17, 1197-9(1968).
- 165) O. Knop, C. H. Huang and F.W. Woodhans, Amer. Mineral. 55, 1115(1970).
- 166) D.J. Vaughan and M.S. Ridout, J. Inorg. Nucle. Chem. 33, 74 (1971).
- 167) M.G. Townsend, J.L. Horwood, R.J. Tremblay and L.G.Ripley. Phys. Stat. Solidi A9, K137 (1971).
- 168) V.P. Ivanilsku and M.E. Stetsenko in' Vopy Geokhim.Mineral. Petrol. Rudoobraz edited by N.P. Semenenko (Naukova Dumka Kiev 1974) pp. 44-8.
- 169) O. Knop, C.H. Huang, K.I.G. Reidd. J.S. Carboward , P.W.D. Woodhams, J. Solid State Chem. 16, 97-116 (1976).
- 170) P.A. Ioffe, L.P. Ivanchenko, L. Sh. Tsemekhman, and S.E. Vaisburd, Geokhimiya 112 (1977).
- 171) J.T. Hoggins and H. Steinfink, Inorganic Chemistry, vol. 15, 1682 (1976).
- 172) T.E. Wolff, J.M. Berg, P.P. Power, K.O. Hodgson, R.H.Holm, and R.B. Frankel, J. Am. Chem. Soc. 101, 5454-6(1979).
- 173) D.N. Abishev, Yu. B. Voitkovskii, N.N. Razumovskaya, L.J. Sergasina, A.K. Kobzhasov, and D.K. Abdrakhanova, in Por-toroz Conf. pp. C1-397-8.
- 174) K. Ando and Y. Nishihara, J.Phys. Chem.Solids 41,1273-8 (1980).
- 175) B.A. Averill, H.C. Silvis, R.H. Tieckelmann, and W.H. Or-me-Johnson, Plenum Pu. Co. N. York, 1980, pp. 217-28.
- 176) K. Ando and Y. Nishihara, Jpn. J. appl. Phys. Suppl. 19-3, 285-9(1980).
- 177) T. Bakas and N.H.J. Gangas, J. Phys. C 13, L561-4 (1980).

- 178) L. Brossard, L. Goldstein, P. Gibart and J.L. Dormann, J. Phys. Chem. Solids 41, 669-78(1980).
- 179) D. Coucouvanis, N.C. Baenziger, E.D. Simhon, P. Stremple, D. Swenson, A. Kostikas, A. Simopoulos, V. Petrouleas, and V. Papaefthymiou, J. Am. Soc. 102, 1730-2 (1980).
- 179) G. Christou, C.D. Garner, R.M. Miller, C.E. Johnson, and J.D. Rush, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2363-8(1980).
- 180) John B. Goodenough and G.A. Falsas, J. of Solid State Chem. 41, 1 (1982).
- 181) M. Eibschutz, D.W. Murphy, and F. J. DiSalvo, Physica 99B, 145-7 (1980).
- 182) V.P. Gupta, N.M. Ravindra, and V.K. Srivastava, J. Phys. Chem. Solids 41, 145-8 (1980).
- 183) C. Garcin, P. Imbert, G. Jehanno, A. Gerard, and J.Danon, J. Phys. Chem. Solids 41, 969-75 (1980).
- 184) J.T. Lemley, J.M. Jenks, J.T. Hoggins, Z. Eliezer and H. Steinfintk, J. Solid State Chem. 16, 117 (1976).
- 185) S.M. McCann, F.V. Wells, H.H. Wickman, T.N. Sorrell, and J.P. Collman, Inorg. Chem. 19, 621-8 (1980).
- 186) B.M. Mahieu, P.M. Wanet, and D.J. Apers, J. Inorg. Nucl. Chem. 42, 949-51 (1980).
- 187) O. Massenet, J. Mercier, A. Chang, R. Buder and A.B.H. Mohamed, J. Phys. Chem. Solids 41, 1009-15 (1980).
- 188) A. Muller, H. Bogge, H.G. Tolle, R. Jostes, U.Schimanski, and M. Dartmann, Angew Chem. 92, 665-7 (1980).
- 189) A. Muller, R. Jostes, H.G. Tolle, A. Trautwein, and E. Bill, Inorg. Chim. Acta 46, L121-4(1980).
- 190) Y. Nishihara and S. Ogawa, Phys. Rev. B: Condensed Matter 22, 5453-9 (1980).
- 191) D. Rininger, J.B. Zimmerman, N.V. Duffy and D.L. Uhrich, J. Inorg. Nucl. Chem. 42, 689-92 (1980).
- 192) E. Riedel and R. Karl, J. Solid State Chem. 35, 77-82(1980).

- 193) H. Roux-Buisson and J.M.D. Coey, *J. Phys. F* 10, 275-97 (1980).
- 194) M. Rzaigui, R. Panossian, and D. Benlian, *Rev. Chim. Mineral* 17, 586-92 (1980).
- 195) M. Saporoschenko, C.C. Hinckley, G.V. Smith, H. Twardwska, R.H. Shiley, R.A. Griffin, and S.J. Russell, *Fuel* 59, 567-74 (1980).
- 196) J.S. Swinnea and H. Steinfink, *J. Chem. Ed.* 57, 580-2 (1980).
- 197) R.H. Tieckelmann and B.A. Averill, *Inorg. Chim. Acta* 46, L35-6 (1980).
- 198) A. Tomas, L. Brossard, and M. Guittard, *J. Solid State Chem.* 34, 11-5 (1980).
- 199) T.E. Wolff, P.P. Power, R.B. Frankel, and R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 4694-703 (1980).
- 200) P. Bonville, C. Garcin, A. Gerard, P. Imbert and G. Jehanno, *Phys. Rev. B* 23, 4293-309 (1981).
- 201) P. Bonville, C. Garcin, A. Gerard, P. Imberet and G. Jehanno, *Phys. Rev. B* 23, 4310-23 (1981).
- 202) A.K. Cheetham, A.J. Cole, and G.J. Long, *Inorg. Chem.* 20, 2747-50 (1981).
- 203) M.F. Collins, G. Longworth, and M.G. Townsend, *Can. J. Phys.* 59, 535-9 (1981).
- 204) G. Christou, R.H. Holm, M. Sabat, and J.A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* 103, 6269-71 (1981).
- 205) M. Eibschutz, S. Mahajan, F.J. DiSalvo, G.W. Hull, and J.V. Waszczak, *J. Appl. Phys.* 52, 2098-2100 (1981).
- 206) G.A. Falseas, J.L. Meury, and F. Varret, *Int. J. Phys. Chem. Solids* 42, 239-47 (1981).
- 207) J.M. Friedt, B.D. Dunlap, G.K. Shenoy, A.T. Aldred, F. Y. Fradin, and C.W. Kimball, *Physica* 107 B+C, 61-2 (1981).
- 208) O. Gorochov, A. Le-Blanc-Soreau, J. Rouxel, P. Imbert, and G. Jehanno, *Philos. Mag. B* 43, 621-34 (1981).
- 209) M.J. Gunter, L.N. Mander, K.S. Murray, and P.E. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* 103, 6784-7 (1981).

- 210) V.P. Gupta, A.K. Singh, K. Chandra, and N.G.K. Nair, *Thermochim. Acta* 48, 175-86 (1981).
- 211) M.S. Jagadeesh, H.M. Nagarathna, P.A. Montano, and M. S. Seehra, *Phys. Rev. B* 23, 2350-6 (1981).
- 212) A. Kostika and H.H. Wickman, *J. Chem. Phys.* 75, 2481-3 (1981).
- 213) G.A. Korteweg and L.L. Van-Reije, *J. Phys. Chem. Solids* 42, 987-93 (1981).
- 214) T.H. Lemmen, J.A. Kocal, F. Y-K Lo, M.W. Chen, and L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 103, 1932-41 (1981).
- 215) P.K. Mascharak, G.C. Papaefthymiou, R.B. Frankel, and R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 103-6110 (1981).
- 216) E. Reidel and R. Karl, *J. Solid State Chem.* 38, 40-7(1981).
- 217) E. Reidel and R. Karl, *J. Solid State Chem.* 38,48-54(1981).
- 218) E. Reidel, A. Al-Juani, R. Rackwitz, and H. Sochtig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 480, 49-59 (1981).
- 219) E. Reidel, R. Karl, and R. Rackwitz, *J. Solid State Chem.* 40, 255-65 (1981).
- 220) J.R. Stevenson and J.G. Mullen, *Solid State Commun.* 39, 319-20 (1981).
- 221) H.C. Silvis and B.A. Averill, *Inorg. Chim. Acta* 54, L57-8 (1981).
- 222) D. seyferth, R.S. Henderson, J.P. Fackler, Jr., and A. Mazany, *J. Organomet Chem.* 213, C21-5(1981).
- 223) H. Topsoe, B.S. Clausen, R. Candia, C. Wivel, and S.Morup, *J. Catal.* 69, 433-52(1981).
- 224) A. Vertes, K. Jonas, I. Czako-Nagy and E. Nemezc, *Radiochem. Radioanal. Lett.* 48,93-100 (1981).
- 225) T.E. Wolff, J.M. Berg, and R.H. Holm, *Inorg. Chem.* 20, 174-80 (1981).
- 226) M. Wakihara, H. Honode, M. Abe, and M. Taniguchi, *J. Solid State Chem.* 36, 339-48 (1981).

- 227) I. Alstrup, I. Chorkendorff, R. Candia, B.S. Clausen, and H. Topsøe, *J. Catal.* 77, 397-409 (1982).
- 228) P. Beardwood, J.F. Gibson, C.E. Johnson and J.D. Rusch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2015-20 (1982).
- 229) G. Christou, P.K. Mascharak, W.H. Armstrong, G.C. Papaefthymiou, R.B. Frankel, and R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 104, 2820-3 (1982).
- 230) C. T-W Chu, F. Y-K Lo, and L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 104, 3409-22 (1982).
- 231) S.E. Dessens, C.L. Merrill, R.J. Saxton, R.L. Ilaria, Jr., J.W. Lindsey, and L.J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* 104, 4357-61 (1982).
- 232) B.J. Evans, R.G. Johnson, F.E. Senftle, C. Blaine-Cecil and F. Dulong, *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 761-75 (1982).
- 233) J.M. Greneche and F. Varret, *J. Phys. C* 15, 5333-44 (1982).
- 234) I.S. Jacobs, P.D. Zavitsanos, and J.A. Golden, *J. Appl. Phys.* 53, 2730-2 (1982).
- 235) I.S. Jacobs, C. Federighi, D.W. McKee, and H.J. Patchen, *J. Appl. Phys.* 53, 8326-8 (1982).
- 236) M. Katada, K. Sato, Y. Hirasawa, and H. Sano, *Radiochem. Radioanal. Lett.* 54, 293-300 (1982).
- 237) G. Longworth, N.H. Tennent, M.J. Tricker, and P.P. Vaishnava, *J. Archeol. Sci.* 9, 261-73 (1982).
- 238) M. Matsuo and T. Tominaga, *Radiochem. Radioanal. Lett.* 52, 163-76 (1982).
- 239) C.A. McCammon and D.C. Price, *J. Phys. Chem. Solids* 43, 431-7 (1982).
- 240) P. Michaud, D. Astruc, and J.H. Ammeter, *J. Am. Chem. Soc.* 104, 3755-7 (1982).
- 241) H. Nozaki, H. Wada, and H. Yamamura, *Solid State Commun.* 44, 63-5 (1982).
- 242) M. Nogues, A. Saifi, M. Hamedoun, J.L. Dormann, A. Malmanche, D. Fiorani, and S. Viticoli, *J. Appl. Phys.* 53, 7699-701 (1982).

- 243) H.N. Ok, K.S. Baek, and C.S. Kim, Phys. Rev. B 26, 5223-5 (1982).
- 244) V.V. Onufrienok and A.g. Zvegintsev, Izv Akad Nauk SSSR , Neorg. Mater. 18, 366-8 (1982).
- 245) G.A. Petrakovskii, K.A. Sablina, V.P. Ikonnikov, I.A.Volkov, and A.G. Klimenko, Phys. Status Solidi A 70, 507-11 (1982).
- 246) R.J. Suttill, P. Turner, and D.J. Vaughan, Geochim. Cosmochim. Acta 46, 205-17 (1982).
- 247) J.S. Swinnea and H. Steinfink, J. Solid State Chem. 41, 124-31 (1982).
- 248) G.D. Sultanov, N.g. Guseinov, M.A. Aldzhanov, and M. T. Kasumov, Fiz. Tverd. Tela (Leningrad) 24, 316-8 (1982).
- 249) J. Weissman and L. Levin, J. Magn. Mater. 27, 347-51 (1982).
- 250) E. Wieser, G. Krabbes, and E.I. Terukov, Phys. Status Solidi A 72, 695-9 (1982).
- 251) G. Amthauer and K. Bente, Naturwissenschaften 70, 146-7 (1983).
- 252) J.J.M. Binsma, J. Phys. Chem. Solids 44, 237-44 (1983).
- 253) J. Blomqvist, U. Helgeson, B. Folkesson, and R. Larsson, Chem. Phys. 76, 71-8 (1983).
- 254) M. Breysse, R. Frety, B. Benaichouba, and P. Bussiere, Radiochem. Radioanal. Lett. 59, 265-74 (1983).
- 255) V.V. Boldyrev, K. Tkachova, Yu. T. Pavlyukhin, E.G. Avvakumov, R. Sh. Sadykov, and P. Balazh, Dokl. Akad. Nauk SSSR 273, 643-7 (1983).
- 256) D. Coucouvanis, P. Stremple, E.D. Simhon, D. Swenson, N. C. Baezinger, M. Draganjac, L.T. Chan, A. Simopoulos, V. Papaefthymiou, A. Kostikas, and V. Petrouleas, Inorg. Chem. 22, 293-308 (1983).
- 257) W.E. Cleland, D.A. Holtman, M. Sabat, J.A. Ibers, G.C. DeFotis, and B.A. Averill, J. Am. Chem. Soc. 105, 6021 (1983).

- 258) F. Del-Giallo, F. Pieralli, L. Fiesoli, and G. Spina, *Phys. Lett.* 96A, 141-4 (1983).
- 259) E. Fritzsche and C. Petzsch, *Phys. Status Solidi A* 79, K113-5 (1983).
- 260) R.E. Johnson, G.C. Papaefthymiou, R.B. Frankel, and R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 105, 7280-7 (1983).
- 261) M.G. Kanatzidis, M. Ryan, D. Coucouvanis, A. Simopoulos, and A. Kostikas, *Inorg. Chem.* 22, 179-81 (1983).
- 262) M.A.S. Khan, V.H. McCann, J.B. Ward, and R.J. Pollard, *J. Phys. C* 16, 4011-22 (1983).
- 263) J. Kansy, T.J. Panek, and M. Szuszkiewicz, *Phys. Status Solidi A* 80, 643-55 (1983).
- 264) J.D. Kamwa and R. Wandji, *Rev. Sci. Tec.* 3, 79-85 (1983).
- 265) G.V. Loseva, L.I. Ryabinkina, S.g. Ovchinnikov, and O.A. Bayukov, *Fiz. Tverd. Tela (Leningrad)* 25, 3717-9 (1983).
- 266) G.I. Makovetskii, K.I. Yanushkevich, E.A. Vasil'ev, and A.V. Shablovskii, *Fiz. Tverd. Tela (Leningrad)* 25, 506-11 (1983).
- 267) P.A. Montano and A.S. Bommanavar, *J. Mol. Catal.* 20, 393-403 (1983).
- 268) J.W. McDonald, G.D. Friesen, W.Z. Newton, A. Muller, W. Hellmann, U. Schimanski, A.X. Trautwein, and U. Bender, *Inorg. Chim. Acta* 76, L297-9 (1983).
- 269) P.K. Mascharak, G.C. Papaefthymiou, W.H. Armstrong, S. Foner, R.B. Frankel, and R.H. Holm, *Inorg. Chem.* 22, 2851-8 (1983).
- 270) A. Muller, S. Sarkar, H. Bogge, R. Jostes, A. Trautwein, and U. Lauer, *Angew Chem. Int. En g. Ed.* 22, 561-2 (1983).
- 271) G.A. Petrakovskii, K.A. Sablina, and V.P. Ikonnikov, *Phys. Status Solidi A* 75, K165-7 (1983).
- 272) M. Schappacher, L. Ricard, R. Weiss, R. Montiel-Montoya, U. Gonser, E. Bill, and A. Trautwein, *Inorg. Chim. Acta* 78, L9-12 (1983).

- 273) D.W. Stephan, G.C. Papaefthymiou, R.B. Frankel, and R.H. Holm, *Inorg. Chem.* 22, 1550-7 (1983).
- 274) M.D. Sundararajan, A. Narayanasamy, T. Nagarajan, C. Sunandana, G.V.S. Rao, D. Niarchos, and G.K. Shenoy, *J. Phys. Chem. Solids* 44, 773-7 (1983).
- 275) A. Tomas, L. Brossard, J.L. Dormann, and M. Guittard, *J. Magn. Mater.* 31-34, 755-6 (1983).
- 276) J.M. Tarascon, F.J. DiSalvo, M. Eibschutz, D.W. Murphy, and J.V. Waszczak, *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* 28, 6397-406 (1983).
- 277) K.S. Baek, Y.S. Park, and H.N. Ok, *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* 30, 404-6 (1984).
- 278) D. Coucouvanis, E.D. Simhon, P. Stremple, M. Ryan, D. Swenson, N.C. Baenziger, A. Simopoulos, V. Papaefthymiou, A. Kostikas, and V. Petrouleas, *Inorg. Chem.* 23, 741-9 (1984).
- 279) U. Demant, E. Conradi, J. Pebler, U. Muller, and K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 515, 60-80 (1984).
- 280) M. Fujinami and Y. Ujihira, *Appl. Surf. Sci.* 17, 276-84 (1984).
- 281) J.M. Friedt, C.W. Kimball, A.T. Alfred, B.D. Dunlap, F.Y. Fradin, and G.K. Shenoy, *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* 29, 3863-7 (1984).
- 282) V.P. Gupta, A.K. Singh, K. Chandra, and S.K. Jaireth, *Phys. Status Solidi A* 81, 281-91 (1984).
- 283) J.J. Girerd, G.C. Papaefthymiou, A.D. Watson, E. Gamp, K.S. Hagen, N. Edelstein, R.B. Frankel, and R.H. Hol, *J. Amer. Chem. Soc.* 106, 5941-7 (1984).
- 284) G.P. Huffman and F.E. Huggins, in *American Chemical Society Division of Fuel Chemistry Preprints*, vol. 28, No. 4 (Washington, DC, 1984), (American Chemical Society, Washington, DC, 1984), pp. 112-22.
- 285) P. Jernberg, S. Bjarman, and R. Wappling, *J. Magn. Mater.* 46, 178-90 (1984).

- 286) J. Kansy, T.J. Panek, and M. Szuszkiewicz, *J. Phys. C* 17, 1585-93 (1984), *Phys. Stat. Solidi A* 86, 643 (1983).
- 287) M.G. Kanatzidis, N.C. Baenziger, D. Coucouvanis, A. Simopoulos and A. Kostikas, *J. Am. Chem. Soc.* 106, 4500-11 (1984).
- 288) S. Lauer, A.X. Trautwein, and F.E. Harris, *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* 29, 6774-83 (1984).
- 289) C.A. McCammon, I. Jackson, A.E. Ringwood, and J.D. Cassion, *Phys. Chem. Miner.* 11, 182-93 (1984).
- 290) H. Preiss, H. Mehner, and P.M. Wilde, *High Temp-High Pressures* 16, 309-18 (1984).
- 291) S.P. Taneja and C.H.W. Jones, *Fuel* 63, 695-701 (1984).
- 292) Sh. Sh. Bashkirov, R.K. Gubaidullin, Sh. R. Safin, and V.N. Zaritskii, *Fiz. Tverd. Tela (Leningrad)* 27, 730-2 (1985).
- 293) E. Frank and M.C. Varriale, *J. Phys. Chem. Solids* 41, 393-6 (1980).
- 294) G. Jancso, *Radiochem. Radioanal. Lett.* 43, 385-92 (1980).
- 295) G.J. Long, G. Longworth, P. Day, and D. Beveridge, *Inorg. Chem.* 19, 821-9 (1980).
- 296) A. Leclerc, *Phys. Chem. Miner.* 6, 327-34 (1980).
- 297) M. Matsuo, H. Sato, M. Takeda, and T. Tominaga, *Radiochem. Radioanal. Lett.* 43, 363-72 (1980).
- 298) M. Mohan and B.D. Paramhans, *Indian J. Chem. Sect. A* 19A, 759-65 (1980).
- 299) W.M. Reiff and B.W. Dockum, *J. Solid State Chem.* 31, 407-14 (1980).
- 300) H. Alcala and C. Lupiani, *Rev. Chim. Miner.* 18, 83-9(1981).
- 301) W.H. Armstrong, E.E. Dorflinger, D.T. Anderson, and B.R. Willeford, Jr., *J. Chem. Ed.* 58, 515-8 (1981).
G.A. Eisman and W.M. Reiff, *Inorg. Chim. Acta* 50, 239-42 (1981).

- 302) E. Konig, G. Ritter, and K. Madeja, J. Inorg. Nucl. Chem. 43, 2273-80 (1981).
- 303) S. Music, A. Vertes, G.W. Simmons, I. Czako-Nagy, and H. Leidheiser, Jr., Radiochem. Radioanal. Lett. 49, 315-22 (1981).
- 304) M. Matsuo, H. Sato, and T. Tominaga, Radiochem. Radioanal. Lett. 49, 277-86 (1981).
- 305) G. Neshvad, R.M.G. Roberts, and J. Silver, J. Organomet. Chem. 221, 85-91 (1981).
- 306) N.V. Nair and D.C. Khan, Phys. Rev. B 24, 5417-9 (1981).
- 307) M. Ohyabu and Y. Ujihira, J. Inorg. Nucle. Chem. 43, 1948-9 (1981).
- 308) E. Recknagel and T. Wichert, Nucl. Instrum. Method 182/183, 439-55 (1981).
- 309) N. Sakai, H. Sekizawa, and K. Ono, J. Inorg. Nucl. Chem. 43, 1731-4 (1981).
- 310) R.C. Thiel, H. De-Graaf, and L.J. De-Jongh, Phys. Rev. Lett. 47, 1415-8 (1981).
- 311) K. Choudhury, B.K. Das, C.K. Majumdar, and M. Adhikari, Phys. Status Solidi A 74, K27-30 (1982).
- 312) J.L. Guilianelli and D.L. Williamson, Fuel 61, 12677-72 (1982).
- 313) G. Neshvad, R.M.G. Roberts, and J. Silver, J. Organomet. Chem. 236, 237-44 (1982).
- 314) G. Neshvad, R.M.G. Roberts, and J. Silver, J. Organomet. Chem. 236, 349-58 (1982).
- 315) G. Neshvad, R.M.G. Roberts, and J. Silver, J. Organomet. Chem. 240, 265-70 (1982).
- 316) C. Nicolini and W.M. Reiff, J. Solid State Chem. 44, 141-9 (1982).
- 317) R. Zimmermann and R. Doerfler, Hyperfine Interac. 12, 79-93 (1982).

- 318) K. Burger, A. Vertes, and I. Zay, *Inorg. Chim. Acta* 76, L247-50 (1983).
- 319) K. Burger and A. Vertes, *Nature* 306, 353-4 (1983).
- 320) B. Lakatos, J. Meisel, A. Rockenbauer, P. Simon, and L. Korecz, *Inorg. Chim. Acta* 79, 269-70 (1983).
- 321) P.C. Morais and K. Skeff-neto, *Polyhedron* 2, 875-80 (1983).
- 322) H.K. Pan, D.J. Yarusso, G.S. Knapp, M. Pineri, A. Meagher, J.M.D. Coey, and S.L. Cooper, *J. Chem. Phys.* 79, 4736-45 (1983).
- 323) J.M. Roberts, *Phys. Lett.* 96A, 428-30 (1983).
- 324) W. Siebke, H. Spiering, and E. Meissner, *Phys. Rev. B : Condens. Matter.* 27, 2730-9 (1983).
- 325) D. Bickar, B. Lukas, G. Neshvad, R.M.G. Roberts, and J. Silver, *J. Organomet. Chem.* 263, 225-34 (1984).
- 326) R. Doerfler, *Hyperfine Interac.* 20, 327-47 (1984).
- 327) M. Fujinami and Y. Ujihira, *Appl. Surf. Sci.* 17, 265-75 (1984).
- 328) G. Neshvad, R.M.G. Roberts, and J. Silver, *J. Organomet. Chem.* 260, 319-29 (1984).
- 329) T.M. Peev, L. Bozadiev, T. Stoilova, and S. Nikolov, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 85, 151-62 (1984).
- 330) J.M. Roberts and J.R. Sambles, *J. Phys. Chem. Solids* 45, 937-47 (1984).
- 331) A. Vertes, K. Burger, L. Takacs, and I. Horvath, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 86, 195-204 (1984).
- 332) B. Lukas, C.W. Patterson, R.M.G. Roberts, and J. Silver, *J. Organomet. Chem.* 286, 209-18 (1985).
- 333) P.C. Morais, A.L. Tronconi, and K. Skeff-neto, *J. Appl. Phys.* 57, 1291-3 (1985).
- 334) M.G. Townsend, G. Longworth, and J.E. Dutrizac, *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* 31, 2966-73 (1985).

- 335) W.M. Reiff, I.E. Oreg, A. Fan, Z. Eliezer and H. Steinfink, J. Solid State Chem. 13, 32 (1975).
- 336) J.T. Hoogins, L.E. Rendon-Diamiron and H. Steinfink, J. Solid State Chem. 21, 79 (1977).
- 337) O. Massenet, J. Mercier, A. Chang, R. Boder and A.B.H. Mohamed, J. Phys. Chem. Solids 41, 1009 (1980).
- 338) I.E. Greg, H. Hong and H. Steinfinn, Inorg. Chem. 10, 340 (1971).
- 339) H. Hong and H. Steinfink, J. Solid State Chem. 5, 93(1972).
- 340) J.S. Swinnea and H. Steinfink, J. Solid State Chem.
- 341) H.J. van Bardleben, A. Galtzene, C. Schwab, J. M. Friedt and PoinSAT, J. Appl. Phys. 46, 1736 (1975).
- 342) N. Le Nagard, D. Katty, G. Collin, O. Groochom and A. Willig, J. solid State Chem. 27, 267 (1970).
- 343) L. Brossard, H. Oodet and P. Orbart, J. Phys. (Paris) 37 C-6-493 (1976).
- 344) G. Haacke and A.J. Nohc, Solid State Commun. 6, 363(1968).
- 345) E. Reedel and R. Karl, J. Solid State Chem. 35,77(1980).
- 346) L. Brossard, L. Goldstein and M. Guillard, J. Phys. (Paris) 37, C6-493 (1976).
- 347) A.H. Stiller, B.J. McCormick, P. Russell, and P.A. Montano, J. Amer. Chem. Soc. 100, 2554 (1978).
- 348) R. Chandra and T. Ericson, Hyperfine Interactions, 7, 229 (1979).
- 349) Masanori Abe, Kumko Kaneta and Kenji Uchino, J. Phys. Soc. Japan 44, 1739 (1978).
- 350) F.J. Di Salvo, M. Eibschutz, C. Gross, D.W. Murphy and J.V. Waszcsak, Phys. Rev. B, 3441 (1979).
- 351) g. Amthamer, K. Bante, naturwirssenschaften 70, 146(1983).
- 352) P.K. Gallagher, J.B. Mac Chsney, and R.C.Sherwood, T.J. of Chem. Phys. 50, 4417 (1969).
- 353) M.Eibschutz and F.J. Di Salvo, Phys.Rev. Lett. 36,104(1976).

- 354) C. Meyer, Y. Gros, H. Vincent and E.F. Bertant, J. Phys. Chem. Solids, 37, 1153 (1976).
- 355) P. Imbert, F. Varret and M. Wintenberger, J. Phys. Chem. Solids 34, 1675 (1971).
- 356) E. Wieser, G. Krabbes and E.I. Terukov, Phys. Stat. Sol. (a) 72, 695 (1982).
- 357) Motomi Katada and Rolfe H. Hoerber, J. of Solid State Chem. 33, 361 (1980).
- 358) George Christon, C. David Garner and Richard M. Muller, J.C.S. Dalton, 2363 (1980).
- 359) P.J. Schwer and A.H. Morrish, Phys. Rev. B, 20, 4660(1979).
- 360) L. Brossard, H. Ondet, P. Gibart, J. de Physique, C6, 37, 23 (1976).
- 361) Y. Nishihara, S. Ogawa and S. Wakii, J. Phys. C Solid State Chem. 11, 1935 (1978).
- 362) Shigeloshi Muranaka, J. Phys. Soc. Japan 35,1553(1973).
- 363) Welf Bronger, Pure & Appl. Chem. 57, 1363 (1985).
- 364) G.A. Petrakerskii, K.A. Sablina and V.P. Ikonnikov, Phys. Stat. Sol. (a) 75, K165 (1983).
- 365) M. Digiuseppe, J. Stegger, A. Wold and E. Kostiner, Inorg. Chem. 13, 1828 (1974); E. Frank, Nuovo Cimento, 58, 407 (1968).
- 366) M.G. Townsend, J.L. Horwood, S.R. Hall, and L.J. Cabri, 17th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Chicago (1972).
- 367) A.S. Marfunin, A.R. Mkrtchyan, Geokhimiya, 10, 1094(1967).
- 368) A. Gerard, P.Imbert, H. Prange, F. Varret, M. Wintenberger, J. Phys. Chem. Solids 32, 2091 (1972).
- 369) D.J. Vaughan and R.G. Burns, Proceedings of the 24th International Geological Congress, Section 14, 156 (1972).
- 370) M. Eibschutz, S. Shtrikman and Y. Tenenbaum, Phys. Lett. 24A, 563 (1967).

- 371) E.J. Schwarz, D.J. Vaughan, J. Geomag. Geoelec. 24, 441 (1972).
- 372) R.C. Thiel and C.B. Van der Berg, Phys. Stat. Solidi 29, 837 (1968).
- 373) H. Harita and E. Hirahara, J. Phys. Soc. Japan 21, 1147 (1966).
- 374) J.T. Sparks, W. Mead and T. Kamoto, J. Phys. Soc. Japan 19, Suppl. B1, 349 (1962).
- 375) S.S. Hafner and M. Kalvius, Z. Kristallogr. 123, 443(1966).
- 376) D.J. Vaughan, M.S. Ridout, Solid State Commun. 8, 2165 (1970).
- 377) D.J. Vaughan and M.S. Rideout, J. Inorg. Nucl. Chem. 33, 741 (1971).
- 378) G.N. Goncharov, Yu. M. Ostanevich, S.B. Tomilov, L.Cser, Phys. Status Solidi, 37, 14 (1970).
- 379) K. Ando and Y. Nishiara, J. Phys. Chem. Solids 41, 1273 (1980).
- 380) A.H. Stiller, B.J. McCarmick, P. Russell and P.A. Montano, J. Amer. Chem. Soc. 100, 2554 (1978).
- 381) M. Eibschutz, S. Shtrikman, and Y. Tenenbaum, Phys. Lett. 24A, 563 (1967).
- 382) M.O. Townsend, J.R. Gosselin, R.J. Truntlaz, L.G. Ripley, D.M. Carson, and W.B. Muir, J. Phys. Chem. Solids 38,1153 (1977); F.K. Lolgering and R.P. Van Stapele, Solid State Commun. 5, 143 (1967).