

INIS-BR--152

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**“O EFEITO MÖSSBAUER EM COMPOSTOS DE Fe(III)HEDTA,
Fe(III)EDTA E Fe(III)CDTA**

FERNANDO RIBAS PRADO

Orientador: Prof. JENS M. ELGAARD KNUDSEN

**Banca Examinadora: JENS M. ELGAARD KNUDSEN
JACQUES DANON
VIJAYENDRA KUMAR GARG**

**Tese de Mestrado apresentada
ao Departamento de Física da
Universidade de Brasília.**

INDICE

Agradecimentos

Resumo

PARTE I

REVISÃO DO EFEITO MÖSSBAUER

I-1 - Introdução	01
I-2 - O Fator f	08
I-3 - Deslocamento Isomérico	10
I-4 - Desdobramento Quadrupolar	13
I-5 - Efeito Goldanskii	19
I-6 - Interação Magnética	21
I-7 - Fenômenos de Relaxação	23
I-8 - Dubletos de Kramer	25

PARTE II

O EFEITO MÖSSBAUER EM COMPOSTOS DE Fe(III)NEDTA, Fe(III)EDTA e Fe(III)CDTA.

II-1 - Descrição de EDTA, NEDTA e CDTA	27
II-2 - Informações sobre compostos de Fe(II)EDTA obtidas através do Efeito Mössbauer	31
II-3 - Parte Experimental	34
II-4 - Resultados Obtidos	36
II-5 - Discussão	44
II-6 - Conclusões	54
Referências	56

RESUMO

Os principais objetivos deste trabalho foram:

- Estudar a dependência com o pH dos espectros Mössbauer dos compostos de Fe(III)NEDTA e Fe(III)CDTA.

- Obter informações sobre os processos de formação dos dímeros do tipo LFe-O-FeL (L = ligante). Isto foi feito através do relacionamento das curvas de titulação dos compostos Fe(III)EDTA, Fe(III)NEDTA e Fe(III)CDTA com as séries de espectros Mössbauer obtidas para os mesmos.

- Tentar obter algumas informações sobre a estrutura da ponte Fe-O-Fe.

O principal resultado consiste no fato de que comparando as curvas de titulação com as séries de espectros Mössbauer, podemos concluir que, provavelmente o processo de dimerização se inicia logo que surge uma espécie da forma $FeOX^{n-}$. (X = EDTA, NEDTA, CDTA; n = -1, -2).

PARTE I

REVISÃO DO EFEITO MÖSSBAUER

I-1 - INTRODUÇÃO

O Efeito Mössbauer consiste na emissão sem recuo, por parte de um núcleo, de raios gama, e em sua consequente absorção por ressonância. Este fenômeno ocorre somente em determinadas condições. Isto porque, observando-se o processo de emissão dos raios gama, verifica-se que a energia de transição não é exatamente a energia do raio gama emitido..

Estudaremos este fenômeno com mais detalhes, abordando os seguintes aspectos:

a) Considerando a emissão de um fóton por um núcleo de massa M em repouso, temos, de acordo com a conservação da quantidade de movimento,

$$P_{\text{núcleo}} = P_{\text{fóton}} = \frac{E_{\text{fóton}}}{c} \rightarrow v_{\text{recuo}} = \frac{E_{\text{fóton}}}{Mc} \quad (1)$$

donde obtemos a energia de recuo transmitida ao núcleo no processo de emissão

$$E_R = \frac{E_f^2}{2Mc^2} \quad (2)$$

Para o Fe^{57} onde E_f é igual a 14,4 KeV, $E_R = 2 \times 10^{-3}$ eV.

Considerando somente este fator, a energia do fóton seria:

$$E_f = E_t - E_R \quad (3)$$

onde E_t é a energia de transição.

O processo inverso ocorre na absorção do raio gama. A energia do fóton absorvido deve ser igual a energia de transição mais a energia associada à quantidade de movimento transmitida ao absorvedor, ou seja:

$$E_f = E_t + E_R \quad (4)$$

Vemos então que um fóton emitido e um absorvido diferem de uma energia igual a $2 E_R$.

b) Através do princípio da incerteza, sabemos que um nível de energia, não estacionário, possui uma determinada largura, isto é, a energia não é definida. Ela apresenta uma determinada distribuição caracterizada por uma largura dada por:

$$\Gamma \approx \frac{\hbar}{\tau} \quad (5)$$

onde τ é a vida média do estado correspondente. (Fig.1)

Para a transição 14,4 KeV, correspondente ao estado excitado de meia-vida $\tau = 1,4 \times 10^{-7}$ s, $\Gamma = 4,6 \times 10^{-9}$ eV.

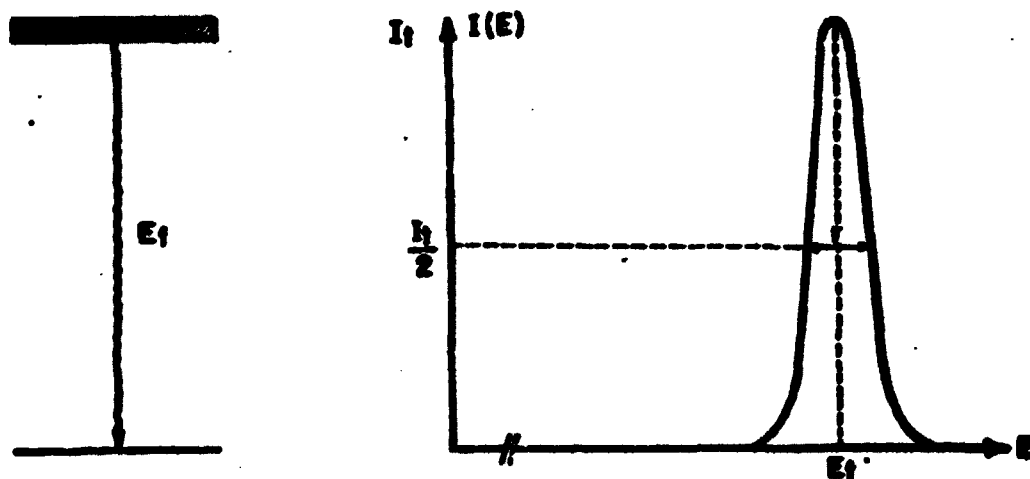


Fig. 1 - Largura natural dos níveis de energia e conseqüentemente dos fótons emitidos ou absorvidos.

Tomando Γ como a largura à meia altura, a distribuição pode ser descrita pela expressão (1)

$$I(E) = \frac{\Gamma}{2\pi} \cdot \frac{1}{(E-E_f)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (6)$$

e que satisfaz a condição de normalização

$$\int I(E) dE = 1 \quad (7)$$

A seção de choque para a absorção ressonante é dada por (1)

$$\sigma(E) = \sigma_0' \cdot \frac{\Gamma^2/4}{(E-E_t)^2 + \Gamma^2/4} \quad (8)$$

onde $\sigma_0' = \frac{1}{1+a} \cdot \frac{2I^* + 1}{2I_0 + 1} \cdot 2\pi\lambda_0^2$ é a seção de choque para $E = E_t$, $\lambda_0 = hc/E_t$, é o coeficiente de conversão interna, I^* e I_0 são os spins dos estados excitado e fundamental. Para o Fe^{57} onde $I^* = 3/2$, $I_0 = 1/2$, $a = 9$, $\Gamma = 4,6 \times 10^{-9}$ eV e $E_t = 14,4$ KeV, σ_0 tem o valor $\sigma_0 = 2,34 \times 10^{-18}$ cm².

c) Como o núcleo possui um movimento térmico condicionado à natureza da estrutura em que se encontra, temos um deslocamento Doppler nas frequências dos fótons e consequentemente em sua energia. Este deslocamento é dado por

$$D = \frac{v}{c} E_f \cos \theta = 2(cE_R)^{1/2} \cos \theta \quad (9)$$

onde v e c são as velocidades do núcleo e da luz respectivamente, ϵ é a energia cinética do núcleo antes do decaimento e θ é o ângulo entre as direções de movimento do núcleo e do fóton. Como o $\cos \theta$ varia de -1 a $+1$ o deslocamento Doppler pode causar um acréscimo ou decréscimo na energia dos fótons. Também devido a este efeito, as linhas de emissão e absorção, para um grande número de núcleos, mostrarão distribuição em torno de $E_t - E_R$ e $E_t + E_R$ respectivamente (Fig.2).

Para o Fe^{57} à temperatura ambiente a grandeza $2(cE_R)^{1/2}$ tem o valor $1,4 \times 10^{-2}$ eV. Vemos então que $D \gg \Gamma$.

Para temperatura ambiente temos também $D > E_R$ ou $D \approx 10E_R$ (Fig. 2).

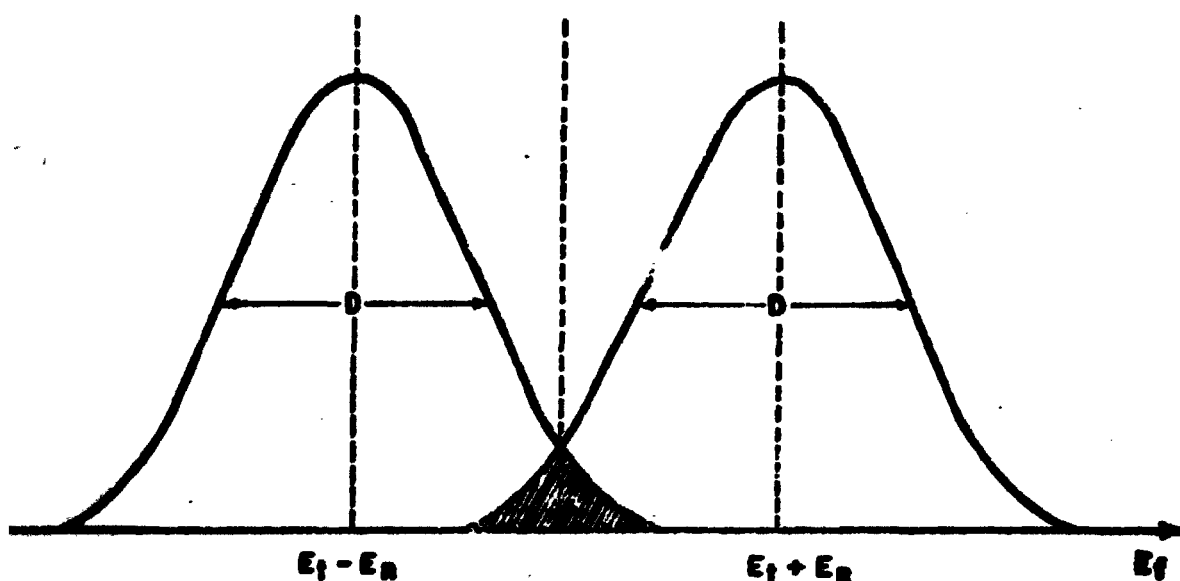


Fig. 2 - Efeito do recuo e do deslocamento Doppler nas linhas de emissão e absorção. (A área sombreada corresponde a uma fração de absorção ressonante).

Nas estes problemas, de recuo e de alargamento Doppler, podem ser evitados caso o núcleo esteja firmemente ligado a uma determinada estrutura. Neste caso a quantidade de movimento é transferida à estrutura como um todo. Temos assim uma massa efetiva muito grande e consequentemente uma energia de recuo pequena. Como o deslocamento Doppler também desaparece (veja (9)), temos uma superposição das linhas de emissão e absorção e observamos assim o

fenômeno de ressonância fluorescente nuclear.

Obviamente, para que isto seja possível é necessário que a energia de recuo do átomo livre seja menor que as energias de ligação e de vibração do átomo na rede. Caso seja maior que a energia de ligação, o átomo sairá de sua posição na rede. E se E_R for menor que a energia de vibração, nenhuma energia será transferida, devido à quantização na frequência de oscilação do átomo no sólido.

Um tratamento mais completo sobre a ocorrência de emissões sem recuo foi feito por Lipkin. (2) Na sua regra da soma ele nos diz que a energia média transferida à rede pelo núcleo (E_R) é igual a energia de recuo E_R do mesmo processo em um núcleo isolado.

Vamos estudar as oscilações no sólido através do modelo de Debye, que considera o sólido como um conjunto de osciladores harmônicos cujas frequências variam de zero até uma determinada frequência máxima dada por (3)

$$\omega_m = K\theta/h \quad (10)$$

onde K é a constante de Boltzman e θ é a temperatura de Debye. Para que haja emissão sem recuo é necessário então que (4)

$$E_R \leq K\theta \quad \text{ou} \quad \frac{E_f^2}{2Mc^2} \leq K\theta \quad (11)$$

Como a energia dos raios gama envolvidos em ressonância nu

clear fluorescente é pequena em relação à energia de repouso do núcleo, temos em (2) para E_R um valor também pequeno. Logo podemos reduzir (3) a $E_f = E_t$. Escreveremos então (9) como

$$\frac{E_t^2}{2Mc^2} \leq K_0 \quad (12)$$

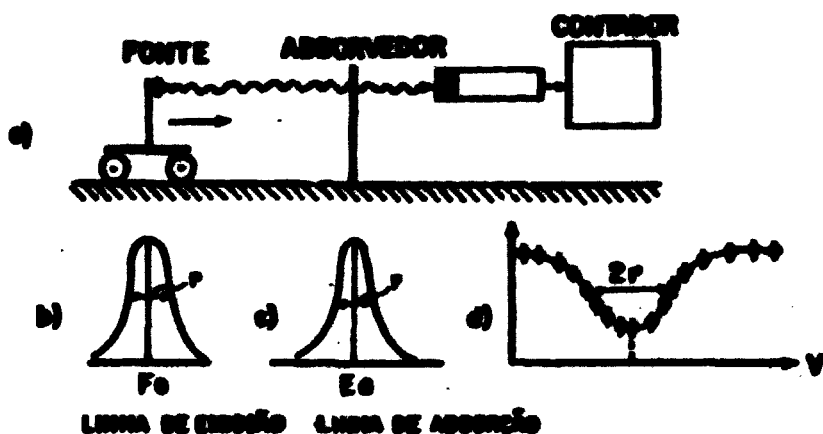
Por esta condição pode-se estabelecer um limite superior de aproximadamente 150 KeV para as transições que possibilitem a observação do Efeito Mössbauer.

Através do Efeito Mössbauer, pequenas interações entre o núcleo e a estrutura envolvente são facilmente detectados. Isto é devido ao pequeno valor de r das transições nucleares.

A absorção ressonante pode ser estudada através do Efeito Mössbauer fornecendo-se uma determinada velocidade à fonte, que possibilita cobrir toda a região de ressonância. Através do Efeito Doppler, compensa-se a diferença existente entre as energias de transição da fonte e do alvo. Esta diferença existe caso fonte e alvo estejam em estruturas diferentes. Para o Fe^{57} , velocidades de alguns mm/s são suficientes. No caso particular do presente trabalho usamos 4 mm/s. A largura natural do primeiro estado excitado do Fe^{57} corresponde a velocidade $v_{1/2} = 0,098$ mm/s.

O Espectro Mössbauer consiste nas contagens feitas no detetor (transmissão) em função da velocidade da fonte. (Fig. 3) Caso a fonte e o absorvedor encontrem-se

em estruturas idênticas, o mínimo do espectro coincide com a velocidade zero; caso contrário teremos um deslocamento deste mínimo. Este deslocamento é causado pela interação do núcleo com as suas vizinhanças.



1-2 - O FATOR f

Vamos considerar a transição ocorrida em um sistema quântico núcleo-sólido devido à emissão de um fóton pelo núcleo. Chamando de $|i\rangle$ o estado inicial do sistema, temos

$$|i\rangle = |0\rangle |F_0\rangle \quad (13)$$

onde $|e\rangle$ = estado excitado do núcleo

$|r_0\rangle$ = estado inicial do sólido

e chamando de $|f\rangle$ o estado final

$$|f\rangle = |g\rangle |r\rangle |\vec{k}\rangle \quad (14)$$

onde $|g\rangle$ = estado fundamental do núcleo

$|r\rangle$ = estado final do sólido

$|\vec{k}\rangle$ = estado do fóton emitido.

O Hamiltoniano para a transição pode ser escrito como (2)

$$H = H_{\text{Nucl}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}} \quad (15)$$

onde R é o operador posição do núcleo e H_{Nucl} depende somente das variáveis internas do núcleo.

A probabilidade de transição será dada por

$$P_{r_0 r} = |\langle r_0 | e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}} | r \rangle|^2 \quad (16)$$

e a probabilidade de uma transição sem recuo, a que chamamos fator f será

$$f = P_{r_0 r} = |\langle r_0 | e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}} | r_0 \rangle|^2 \quad (17)$$

Particularizando esta expressão e considerando o sólido como um conjunto de osciladores harmônicos (5), obtemos

$$f = e^{-k_0^2 \langle x^2 \rangle} \quad (18)$$

sendo x a amplitude de vibração do núcleo na direção da emissão.

Segundo o modelo de Debye, temos (1)

$$f = e^{-2u}$$

onde

$$u = \frac{3 \cdot E_t^2}{2Mc^2 k \theta_D} \left[\frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \cdot \int_0^{\theta/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \right] \quad (19)$$

Nota-se, de acordo com (18) que o E.M. é mais pronunciado quando os átomos apresentam pequenas amplitudes de vibração. Segundo (19), quanto maior E_t , menor a probabilidade de se obter emissão sem recuo. Vemos novamente que o E.M. deve ser limitado às transições cujo limite máximo seja aproximadamente 150 KeV. Exemplo disto são os valores (6) de $f = 0,91$ para a transição 14,4 KeV do Fe^{57} e de apenas 0,06 para a de 129 KeV do ^{191}Ir .

1-3 - DESLOCAMENTO ISOMÉRICO

Devido ao pequeno valor de r das transições nucleares, uma aplicação importante do E.M. consiste no estudo das interações hiperfinas.

Os estados, excitado e fundamental de um núcleo, possuem raios diferentes. Isto faz com que as interações dos núcleos, nestes estados, com os elétrons sejam diferentes entre si. Isto implica em diferentes deslocamentos sofridos pelos níveis nucleares. (Fig. 4)

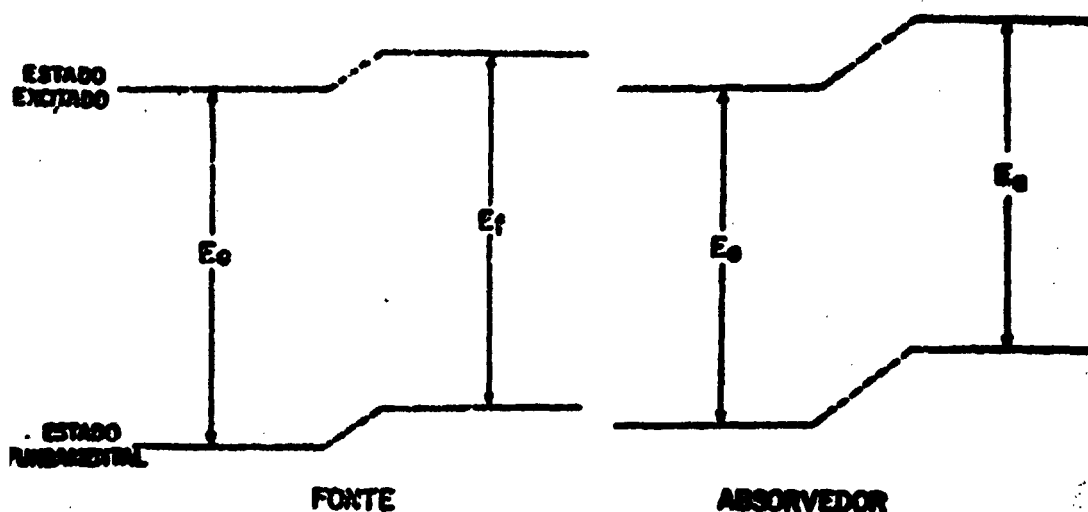


Fig. 4 - Deslocamentos sofridos pelos níveis nucleares devido às diferentes interações com os elétrons.

Podemos concluir que não haverá absorção ressonante, caso fonte e alvo pertençam a estruturas diferentes, a não ser que se faça o acoplamento através do Efeito Doppler.

Chama-se deslocamento isomérico a diferença $E_a - E_f$.

Considerando-se o núcleo como uma esfera maciça de raio R , uniformemente carregada e situada no interior da nuvem eletrônica, obtemos para o deslocamento isomérico a seguinte expressão (6)

$$O.I = E_a - E_f = \frac{2\pi ze^2}{5} (R_a^2 - R_f^2) (|\psi_a(0)|^2 - |\psi_f(0)|^2) \quad (20)$$

onde R_e e R_f são os raios dos núcleos nos estados excitado e fundamental; γ_a e γ_f os valores da função de onda nos núcleos alvo e fonte respectivamente; z o número atômico e a carga do elétron.

Se o material da fonte e do absorvedor for exatamente o mesmo, não haverá deslocamento isomérico. Experimentalmente o deslocamento isomérico é a distância do mínimo ao ponto de velocidade zero (Fig. 5).

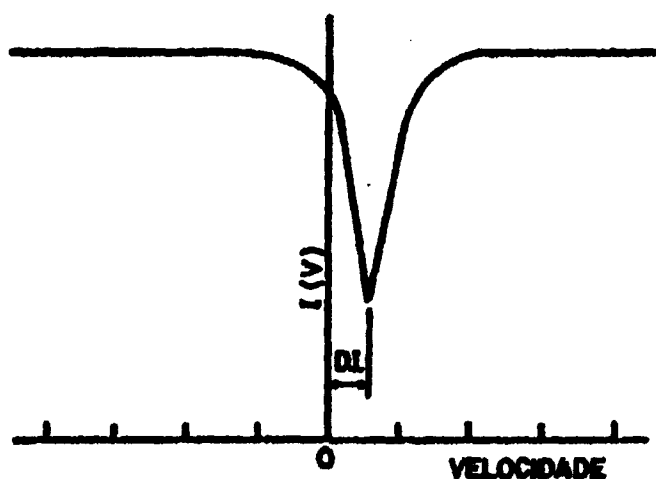


Fig. 5 - Deslocamento isomérico.

No caso do Fe^{57} , o núcleo no estado excitado possui raio menor que no estado fundamental. Logo, de acordo com (20), quanto maior a densidade de elétrons s no núcleo alvo, menor será o deslocamento isomérico. O Fe^{2+} apresenta maior D.I. do que o Fe^{3+} , pois o elétron d adicional expande a nuvem de elétrons s , diminuindo assim a densidade eletrônica no núcleo.

Desta forma o D.I. nos dá informações sobre o estado de oxidação dos átomos Mössbauer em diferentes compostos. Temos aproximadamente a região de + 1,4 a + 1,7 mm/s para o D.I. do Fe^{2+} ; de +0,3 a +0,7 mm/s para o Fe^{3+} e de 0 a +0,9 mm/s para o ferro em complexos. Estes deslocamentos são dados em relação ao $Na_2 Fe(CN)_5 NO \cdot 2H_2O$. O deslocamento isomérico não é muito sensível ao estado de oxidação do Fe nos complexos devido principalmente ao fenômeno de "back donation". (7)

Uma aplicação interessante do estudo dos deslocamentos isoméricos foi o estudo das amostras trazidas da Lua pelos astronautas. Todas as amostras tinham o Fe no estado de oxidação Fe(II).

I-4 - DESDOBRAMENTO QUADRUPOLAR

Este desdobramento é devido à interação do momento de quadrupolo Q do núcleo com o gradiente de campo elétrico produzido pelos elétrons do átomo ou pelos outros íons do cristal. O momento de quadrupolo nos dá a medida do desvio do núcleo da forma esférica. O momento quadrupolo do núcleo é definido por (5).

$$eQ = \int \rho r^2 (3 \cos^2 \theta - 1) d\tau \quad (21)$$

onde e é a carga do próton, ρ é a densidade de carga em um elemento de volume $d\tau$, a uma distância r do núcleo e θ é o ângulo entre o vetor posição do elemento de volume e o eixo de quantização do spin nuclear. Para $Q = 0$ o núcleo tem forma esférica, para $Q > 0$ tem forma alongada e achatada para

$Q < 0$.

O gradiente de campo elétrico \bar{e} é definido como o tensor

$$E_{ij} = -V_{ij} = - \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right) \quad (22)$$

$(x_i, x_j = x, y, z)$

onde V é o potencial eletrostático. Este tensor pode ser reduzido à forma diagonal escolhendo-se um sistema de coordenadas adequado. Temos então 3 componentes relacionadas entre si pela equação de Laplace

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = 0 \quad (23)$$

Esta relação pode ser considerada como uma aproximação, pois a densidade dos elétrons s não é nula no núcleo. Mas no caso em que não há polarização desta nuvem de elétrons, (provocada pelas outras cargas do cristal), podemos afirmar que eles não contribuem para o gradiente e consequentemente (23) é válida.

São necessários então somente dois parâmetros para especificar o gradiente de campo elétrico. Estes são a componente V_{zz} (também representado por eq) e o parâmetro de assimetria n definido como

$$n = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (24)$$

As componentes são escolhidas tais que $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$, o

que faz com que $0 \leq \eta \leq 1$.

O gradiente de campo elétrico tem como principais fontes os elétrons das camadas incompletas e as cargas dos outros íons. Mas o gradiente no núcleo não é a soma simples destas contribuições. Sternheimer (5, 6) mostrou que a interação do gradiente externo com os elétrons das camadas incompletas e com as camadas internas modifica o gradiente no núcleo. Escrevemos então o gradiente da seguinte maneira (5)

$$\frac{V_{ZZ}}{e} = q = (1 - R) q_{\text{íon}} + (1 - \gamma_{\text{e}}) q_{\text{rede}} \quad (25)$$

onde R é o fator de blindagem e γ_{e} o de antiblindagem. Geralmente a interação representada por R implica na indução de um gradiente de sinal contrário ao externo e γ_{e} em um gradiente de mesmo sinal.

Para um sistema em que o tensor gradiente seja diagonal, a Hamiltoniana Quadrupolar pode ser escrita como (8)

$$H = \frac{e^2 q Q}{4I(2I - 1)} \left[3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \eta(I_x^2 - I_y^2) \right] \quad (26)$$

onde $\hat{I} = (\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z)$ é o operador de spin nuclear e I o número quântico de spin.

Para um gradiente de simetria axial, $\eta = 0$, e neste caso a Hamiltoniana comuta com \hat{I}^2 e \hat{I}_z e os seus auto-valores serão:

$$E(m) = \frac{e^2 q Q}{4I(2I - 1)} \left[3m^2 - I(I + 1) \right] \quad (27)$$

Como o número quântico magnético, m , aparece elevado ao quadrado, os estados cujos m diferem apenas em sinal permanecem degenerados.

Tomando o caso particular do Fe^{57} , vemos que o estado fundamental ($I = 1/2$) não sofre desdobramento enquanto que o estado excitado ($I = 3/2$) dá origem a dois níveis. (Fig. 6a)

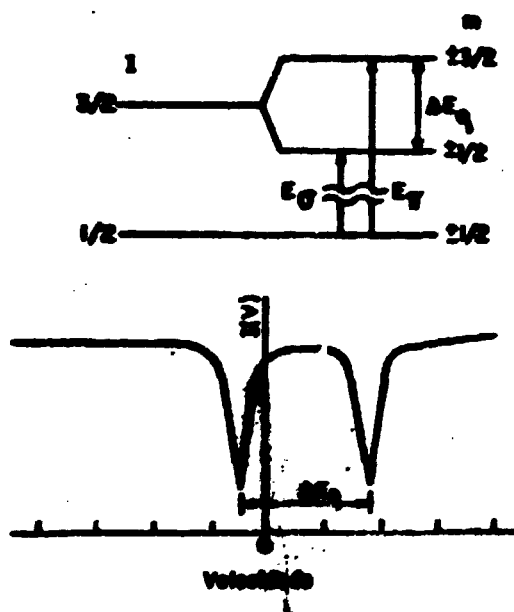


Fig. 6 - a) Desdobramento Quadrupolar do Fe^{57}
 b) Espectro Mössbauer apresentando Desdobramento

São possíveis duas transições e isto provoca o aparecimento de duas linhas de absorção (Fig. 6b).

O Desdobramento Quadrupolar ΔE_q é igual a $\Delta E_q = \frac{1}{2} e^2 q Q$.
 Para o Fe^{57} no estado excitado, o momento de quadrupolo tem

o valor experimental (7) de $\mu = 0,18 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$. O valor de μ depende do estado de oxidação do ferro e da estrutura do composto.

Para se analisar as intensidades das duas linhas, devemos estudar as probabilidades das transições.

Para transições dipolares magnéticas, a probabilidade de transição de um estado de número quântico magnético m para um estado m_0 é dada por (9)

$$P_{m,m_0} = (C_{m,m_0})^2 F_1^{\Delta m}(\theta) \quad (28)$$

onde $\Delta m = m - m_0$; C_{m,m_0} são os coeficientes de Clebsh-Gordan; $F_1^0(\theta) = \sin^2 \theta$, $F_1^1(\theta) = 1/2(1 + \cos^2 \theta)$ e θ é o ângulo entre a direção de emissão do raio γ e o eixo de simetria. Para as transições possíveis no Fe^{57} , temos a seguinte tabela para os coeficientes de Clebsh-Gordan (9)

$m_0 \backslash m$	$-3/2$	$-1/2$	$1/2$	$3/2$
$-1/2$	3	2	1	0
$+1/2$	0	1	2	3

Na linha σ (Fig. 6a) temos as seguintes transições possíveis:

$$\begin{array}{l} -1/2 \rightarrow -1/2 \\ +1/2 \rightarrow +1/2 \\ -1/2 \rightarrow +1/2 \\ +1/2 \rightarrow -1/2 \end{array}$$

As duas primeiras são linearmente polarizadas e as duas últi

mas são circularmente polarizadas. A intensidade desta linha será:

$$I_{\sigma} = (2 + 2)F_1^0(\theta) + (1 + 1)F_1^1(\theta) = 5 - 3\cos^2\theta \quad (29)$$

Na linha π , temos as seguintes possibilidades:

$$\begin{aligned} + 3/2 &\rightarrow + 1/2 \\ - 3/2 &\rightarrow - 1/2 \end{aligned}$$

que são circularmente polarizadas. Sua intensidade será:

$$I_{\pi} = (3 + 3)F_1^1(\theta) = 3 + 3\cos^2\theta \quad (30)$$

No caso de sólidos policristalinos, tomamos uma média sobre θ para obter as intensidades, e caso f seja independente de θ , temos:

$$\frac{I_{\pi}}{I_{\sigma}} = \frac{\int_0^{\pi} f(3 + 3\cos^2\theta)\sin\theta d\theta}{\int_0^{\pi} f(5 - 3\cos^2\theta)\sin\theta d\theta} = 1 \quad (31)$$

As duas linhas são iguais, não podem ser identificadas.

Para se fazer a identificação das linhas, deve-se usar um monocristal. Considerando o caso em que $\theta = 0$, temos:

$$\frac{I_{\pi}}{I_{\sigma}} = \frac{3}{5} \quad (32)$$

Logo torna-se possível identificar as linhas e consequentemente o sinal do desdobramento. Se quisermos fazer a identificação em sólidos policristalinos, devemos colocar o alvo em um campo magnético. A linha π sofrerá um alargamento maior que a σ .

Medidas de ΔE_q nos fornecem informações sobre a estrutura eletrônica das vizinhanças do núcleo Mössbauer.

Sais de Fe^{2+} apresentam desdobramentos que variam aproximadamente de 1,5 a 3,4 mm/s enquanto que a região de 0 a 0,6 mm/s corresponde aos compostos de Fe^{3+} . O Fe em complexos apresenta desdobramentos de 0 a 2,6 mm/s.

1-5 - EFEITO GOLDANSKII

Ao estudarmos o desdobramento quadrupolar em monocristais, (onde pode se definir um eixo para o gradiente de campo elétrico), vemos que as intensidades das linhas assumem valores diferentes de acordo com o ângulo de incidência da radiação gama. Esta dependência angular é devido às transições possuírem polarizações e intensidades diferentes.

Sabemos também que, em amostras policristalinas, se o fator f é isotrópico, as intensidades das linhas σ e π são idênticas. (Veja (31))

Goldanskii mostrou que, caso o fator f seja anisotrópico, temos (31) da seguinte maneira,

$$\frac{I_{\pi}}{I_{\sigma}} = \frac{\int_0^{\pi} f(\theta) (3 + 3 \cos^2 \theta) \sin \theta d\theta}{\int_0^{\pi} f(\theta) (5 - 3 \cos^2 \theta) \sin \theta d\theta} \neq 1 \quad (33)$$

Temos neste caso, mesmo nas amostras policristalinas, picos com intensidades diferentes. (Fig. 7)

O fator f anisotrópico é devido à assimetria do sólido e à consequente assimetria na vibração do núcleo.

A diferença na intensidade das duas linhas, devido a anisotropia do fator f , recebe o nome de Efeito Goldanskii.

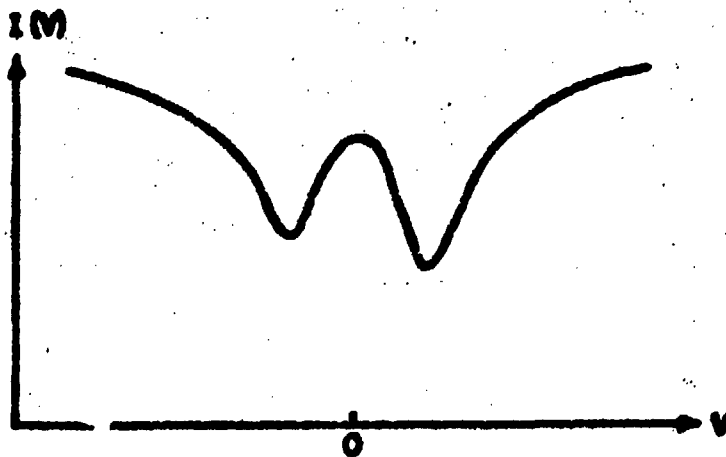


Fig. 7 - Espectro Mössbauer apresentando Efeito Goldanskii.

1-6 - INTERAÇÃO MAGNÉTICA

A Hamiltoniana para a interação de um momento de dipolo magnético com um campo magnético H é dada por (1)

$$\mathcal{H} = - \vec{\mu} \cdot \vec{H} = -g\mu_N \vec{I} \cdot \vec{H} \quad (34)$$

onde μ_N é o magneton nuclear e g o fator nuclear.

Os níveis de energia correspondentes são:

$$E_M = -g\mu_N H m_I \quad (m_I = I, I-1, \dots, -I) \quad (35)$$

Vemos que os $2I + 1$ subníveis estão igualmente separados de $g\mu_N H$ e que a separação entre o subnível mais baixo e o mais alto é de $2g\mu_N HI$.

Temos então que um núcleo submetido a um campo magnético apresentará um novo descobrimento de seus estados nucleares. Isto determinará o aparecimento de novas transições que são estabelecidas não somente pelo spin dos estados, mas também pelas regras de seleção. Estas regras são determinadas pela multipolaridade das radiações. As intensidades das linhas correspondentes são determinadas pelas respectivas probabilidades de transição.

No caso particular do Fe^{57} , com a regra de seleção $\Delta m = 0, \pm 1$, temos seis transições possíveis. (Fig. 8)

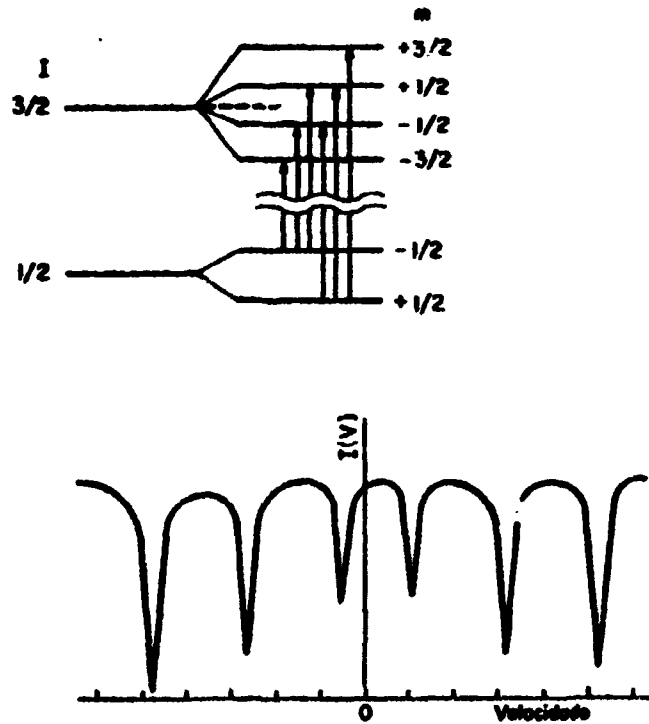


Fig. 8 - Desdobramento Magnético do Fe^{57}
e espectro correspondente.

A observação do desdobramento magnético, ou seja a resolução do espectro, tem como condição a relação

$$\left| \frac{\mu H}{I} \right| > 2r$$

para o Fe^{57} , onde $r = 4,6 \times 10^{-9} \text{ eV}$, $\mu = 0,153 \text{ nm}$ e $I = 3/2$ esta condição é satisfeita para

$$H \geq 30.000 \text{ Oersted.}$$

1-7 - FENÔMENOS DE RELAXAÇÃO

Vamos estudar agora as interações hiperfinas do núcleo com campos magnéticos que variam no tempo.

Geralmente o campo magnético na região do núcleo, tem como origem o spin eletrônico resultante do átomo. Este spin pode sofrer flutuações através de interações com a rede ou com os spins dos íons vizinhos. Estas flutuações dão origem a um campo magnético dependente do tempo, que vai afetar o espectro Mössbauer tanto no número de linhas como na posição e forma destas linhas.

As modificações ocorridas no espectro Mössbauer são caracterizadas pelo tempo de relaxação. (τ_r)

Vamos considerar o caso em que temos um gradiente de campo elétrico estacionário e um campo magnético variando com o tempo.

Quando a frequência com que o campo flutua for muito grande em comparação com a frequência de Larmor ω_L do núcleo, ($\omega_L \tau_r \ll 1$), o valor médio do campo sobre o núcleo será zero. Neste caso temos apenas um desdobramento quadrupolar simétrico.

No caso contrário em que $\omega_L \tau_r \gg 1$, temos um campo magnético finito na posição do núcleo e vemos então o característico desdobramento magnético no espectro Mössbauer.

Na situação intermediária ($\omega_L \tau_r = 1$) temos um desdobramento quadrupolar assimétrico. Isto é devido ao fa-

to do campo magnético agir diferentemente sobre as linhas π e σ . A linha π sofre maior influência que a σ . (Fig. 9)

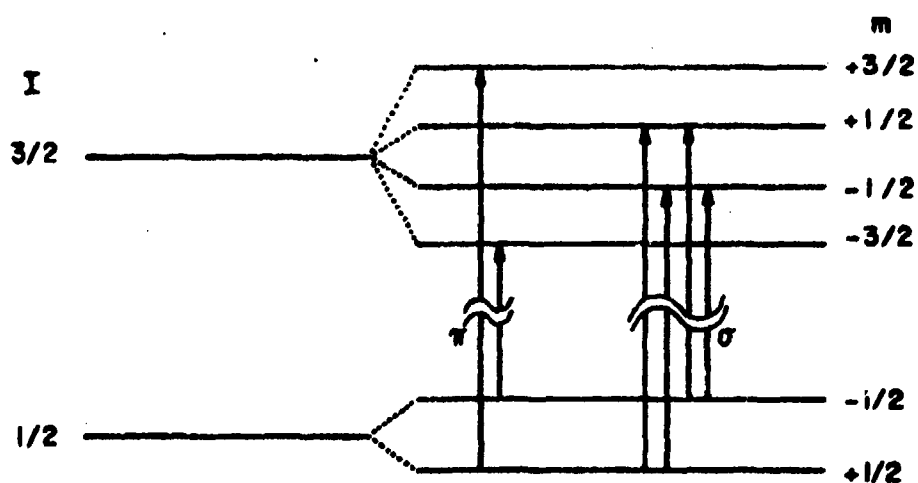


Fig. 9 - Influência do campo magnético sobre as linhas π e σ .

A assimetria das linhas π e σ é independente da temperatura caso a origem das flutuações do campo magnético sejam interações spin-spin. No caso de interações spin-rede, a assimetria decresce com o aumento da temperatura.

1-8 - DUBLETOS DE KRAMER

O importante teorema de Kramer afirma que, na ausência de campos magnéticos externos, qualquer sistema com um número ímpar de elétrons, apresenta no mínimo uma dupla degenerescência (10). Isto implica no fato de que um estado com spin $S = 1/2$ não tem sua degenerescência removida por campos ligantes, por acoplamentos spin-órbita ou por interações spin-spin.

Uma descrição destes dubletos de Kramer pode ser feita através da Hamiltoniana de spin, (11)

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & B(g_x S_x H_x + g_y S_y H_y + g_z S_z H_z) \\ & + D \left| S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right| + E(S_x^2 - S_y^2) + \dots \end{aligned} \quad (36)$$

onde H é o campo magnético externo e S é o "spin efetivo do íon". A primeira linha representa a interação do spin com o campo externo e a segunda linha, a interação com a rede. D e E estão relacionados com o campo eletrostático dos ligantes e g é o tensor de separação espectroscópica.

Se considerarmos o caso particular do Fe(III) em campo cristalino fraco; temos que os dubletos de Kramer \dots $\pm 5/2$, $\pm 3/2$ e $\pm 1/2$ estão bem próximos entre si, em termos de energia. Como consequência, todos estão povoados à temperaturas acima de 1°K , e podem em princípio, gerar um espectro hiperfino. Entretanto o tempo de relaxação spin-rede não é o mesmo para os três dubletos. O τ_p dos estados $\pm 5/2$ é

maior que os dos dubletos $\pm 1/2$ e $\pm 3/2$, que são os que geralmente relaxam em uma experiência Mössbauer. (5)

Se aplicarmos um campo magnético externo, a degenerescência dos dubletos de Kramer é removida e os estados são misturados. (Fig. 10). Vemos então que campos magnéticos externos afetam os espectros Mössbauer, pois mudam sensivelmente os tempos de relaxação.

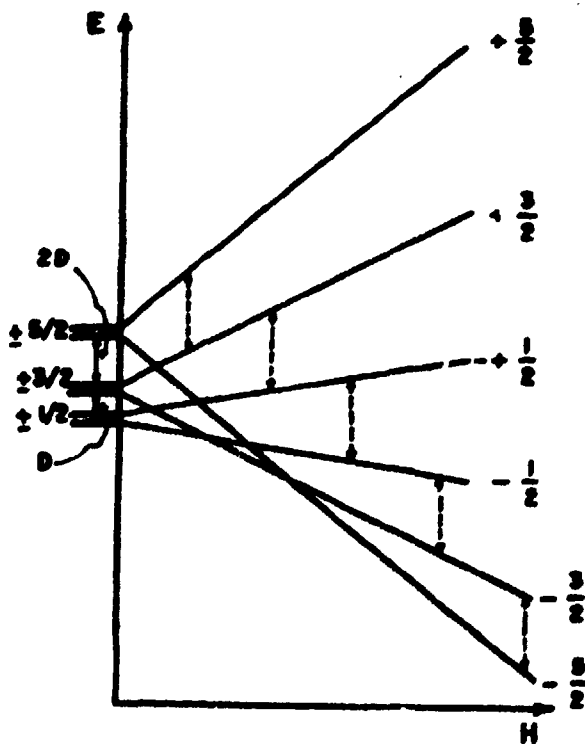


Fig.10- Influencia de um campo magnético externo sobre os três dubletos de Kramer de um estado $S_{5/2}$.

PARTE II

O EFEITO MOSSBAUER EM COMPOSTOS DE Fe(III)HEDTA,
Fe(III)EDTA E Fe(III)CDTA

II-1 - DESCRIÇÃO DO EDTA, HEDTA E CDTA.

a) EDTA (12), (13), (14)

O íon etilenodiaminotetraacético, conhecido como EDTA, tem a seguinte fórmula: (13)



Este íon é geralmente hexadentado e se liga ao Fe(III) ocupando, no caso, as suas seis posições de coordenação.

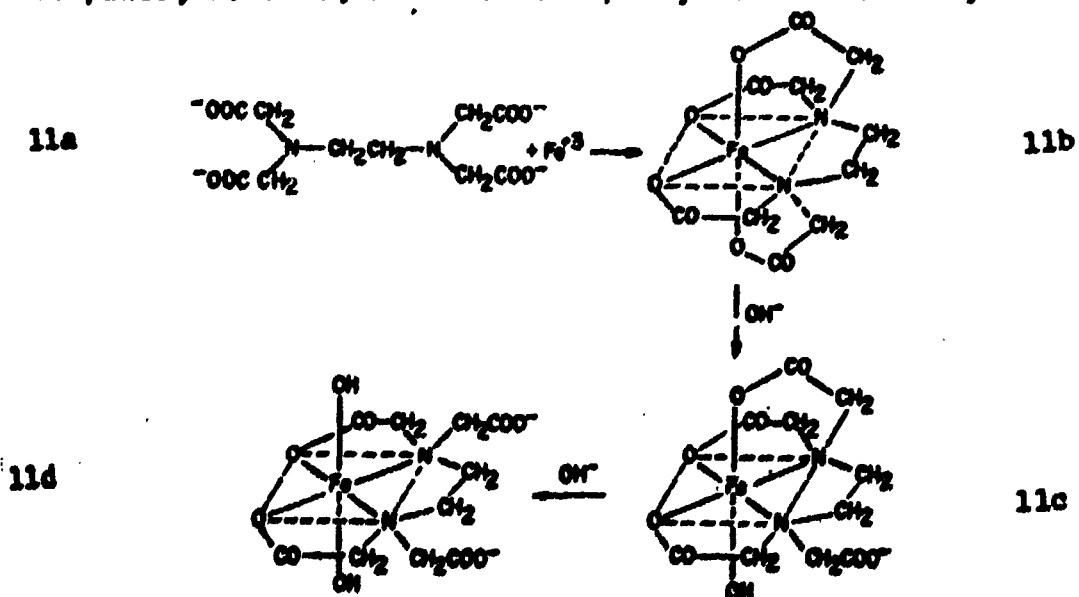


Fig. 11 - Fe(III)EDTA

Como primeira etapa de formação deste quelado, temos a reação do Fe(III) com o anion tetravalente EDTA, representado por Y^{-4} . Forma-se então o FeY^{-} . (Fig.11b).

Em pH mais alto, supõe-se que o íon FeY^{-} comporta-se como um ácido fraco formando o $FeY(OH)^{-2}$ e $FeY(OH)_2^{-3}$ em soluções diluídas. (Figs.11c e 11d).

Com a quebra das ligações $COO^{-}-Fe$, estes novos compostos tem um número menor de anéis quelantes.

À medida que o pH aumenta e que as carboxilas são substituídas por hidroxilas, ocorre um processo de dimerização do composto. (13)

O dímero pode se formar, provavelmente, através da ligação de dois íons do tipo 11c que dão origem a espécie $(EuTA)Fe-O-Fe(EuTA)$ e a uma molécula de água. (Fig.12).

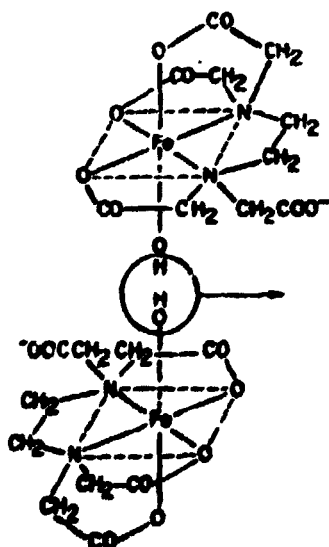
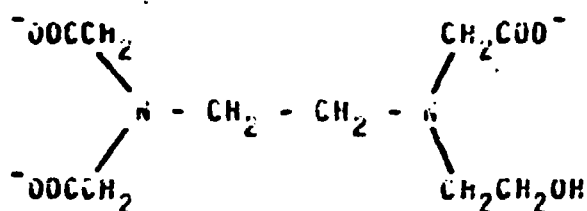


Fig. 12 - $(EuTA)Fe-O-Fe(EuTA)$

b) HEDTA (12)

O íon n - hidroxietililenodiaminotriacético (HEDTA) pode ser representado pela fórmula



Ele difere do EDTA pela substituição de um grupo acetato por um hidroxietil.

O HEDTA pode comportar-se frente ao Fe(III) como um ligante hexadentado ou pentadentado. A diferença consiste na participação ou não do grupo hidroxietil na quelação. (Fig. 13).

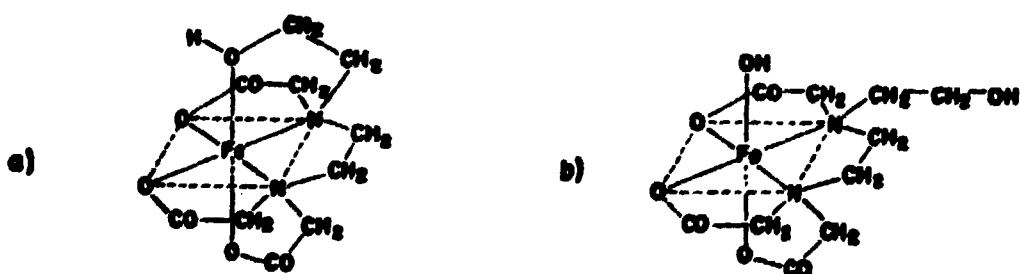


Fig. 13 - a) Fe(III)HEDTA hexadentado
b) Fe(III)HEDTA pentadentado (12)

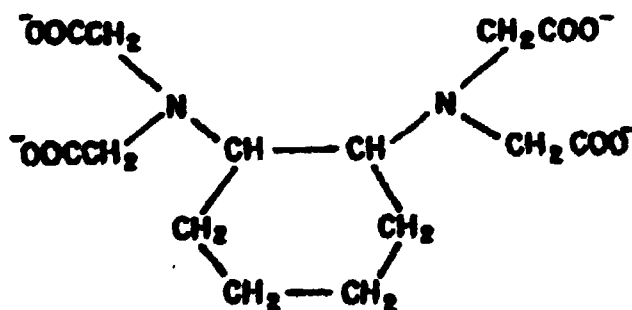
Estudos feitos através de raio X, por Lippard,

Schugar e Walling (15) mostram a existência do dímero (HEDTA)Fe-O-Fe(HEDTA) em amostras sólidas onde o HEDTA é um ligante pentadentado. Neste trabalho pode-se verificar que a ponte tem a forma Fe-O-Fe e não $\text{Fe} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix} \text{Fe}$ como sugerido por R.L.Gustafson e A.E.Martell (16).

O dímero deve ser formado por um processo análogo ao do EDTA.

c) CDTA (17)

O símbolo CDTA é usado para representar o íon ciclohexanodiaminotetraacético:



O anel ciclohexano pode se apresentar na forma cis e trans. (Fig. 14).

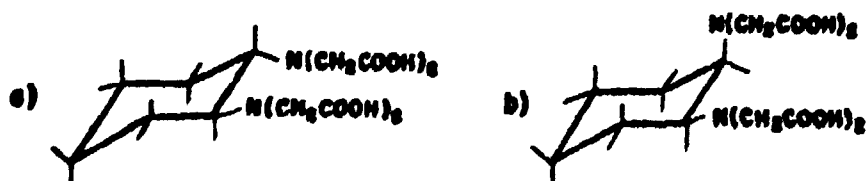


Figura 14 - a) trans - H_4CDTA ; b) cis - H_4CDTA .(17)

Neste trabalho usamos apenas a forma trans devido à sua maior estabilidade.

Espera-se o mesmo comportamento de dimerização para o CDTA.

11-2 - INFORMAÇÕES SOBRE COMPOSTOS DE Fe(III)EDTA OBTIDAS ATRAVÉS DO EFEITO MÖSSBAUER.

Inicialmente foi demonstrado que os espectros Mössbauer das soluções aquosas congeladas de sais do composto Fe(III)EDTA mostram uma forte dependência com o pH. (Fig. 15) (13).

Como a figura 15 mostra, aumentando-se o pH, surge um desdobramento quadrupolar bem resolvido. Os espectros de baixo pH mostram uma linha bem larga (≈ 1 mm/s) que provavelmente tem sua origem nos fenômenos de relaxação magnética. (Veja discussão na Seção 5a).

Foi observado que nas soluções de alto pH e nos sólidos preparados a partir destas soluções, o deslocamento isomérico vale $\delta = 0,25 \pm 0,03$ mm/s e o desdobramento quadrupolar $\Delta E_q = 1,61 \pm 0,03$ mm/s.

O deslocamento isomérico é característico de compostos de alto spin. Entretanto $\Delta E_q = 1,61$ mm/s é muito grande para compostos de alto spin.

Estes valores de δ e ΔE_q em conjunto são caracte-

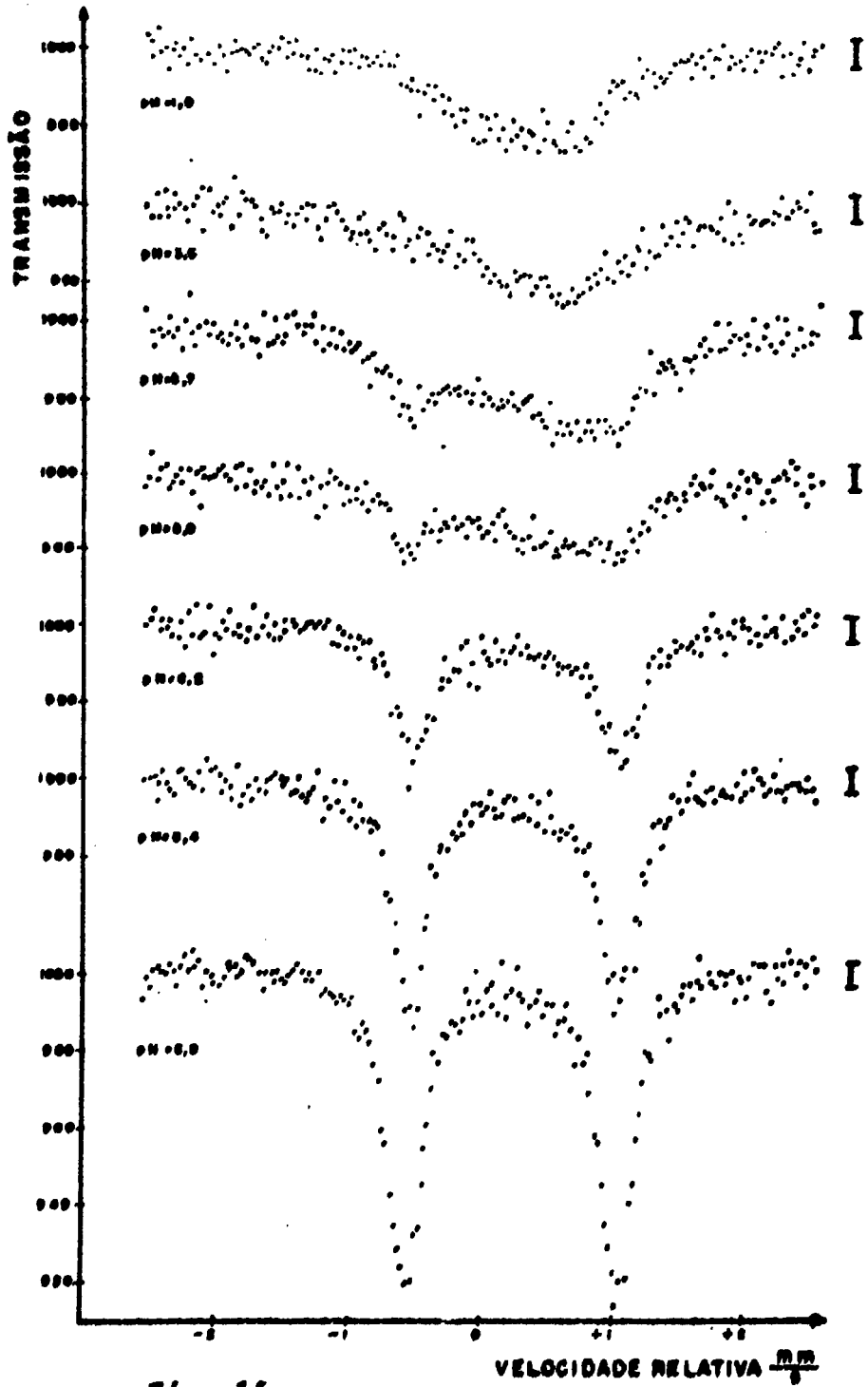


Fig. 15

ESPECTROS MÖSSBAUER DE SOLUÇÕES CONGELADAS DE COMPOSTOS DE $Fe(III)$ (EDTA) PARA DIFERENTES VALORES DO PH {13} $T = 203 \pm 2^{\circ}K$

rísticos da ponte Fe-O-Fe. (13; 5)

Mais tarde foi demonstrado que, dentro da precisão experimental, o desdobramento quadrupolar dos complexos do tipo (EDTA)Fe-O-Fe(EDTA) não apresenta dependência com a temperatura. Veja Tabelas I e II. Para maiores detalhes sobre a Tabela I, veja a página 53.

$T \pm 1$ (°C)	$\Delta E_Q \pm .04$ (mm/s)	$\delta \pm .04$ (mm/s)	$r_1 \pm .04$ (mm/s)	$r_2 \pm .04$ (mm/s)
30	1,76	+ 0,14	0,27	0,27
52	1,75	+ 0,13	0,27	0,24
71	1,73	+ 0,09	0,29	0,25
91	1,73	+ 0,11	0,29	0,27
110	1,73	+ 0,10	0,31	0,27
130	1,71	+ 0,08	0,29	0,29
152	1,70	+ 0,07	0,32	0,31
162	1,70	+ 0,07	0,32	0,25
170	1,70	+ 0,07	0,32	0,25
179	1,71	+ 0,04	0,32	0,25
190	1,70	+ 0,03	0,37	0,34

Tab. I: Dependência com a temperatura do desdobramento quadrupolar, deslocamento isomérico e largura das linhas do sólido NaFe(EDTA), alto pH. (14)

$T \pm 1$ ($^{\circ}\text{C}$)	$\Delta E_q \pm .04$ (mm/s)	$\delta \pm .04$ (mm/s)	$\Gamma_1 \pm .04$ (mm/s)	$\Gamma_2 \pm .04$ (mm/s)
-160	1,62	+0,24	0,40	0,42
-100	1,62	+0,22	0,35	0,37
- 40	1,64	+0,18	0,35	0,35
- 10	1,64	+0,18	0,42	0,42

Tab. II: Dependência com a temperatura do desdobramento quadrupolar, deslocamento isomérico e largura das linhas da solução $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{EDTA})$, alto pH. (14)

II-3 - PARTE EXPERIMENTAL

a) Equipamento.

Foi usado o sistema de aceleração constante para o movimento da fonte. A sua velocidade era constantemente calibrada com espectros do padrão $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Todos os valores do deslocamento isomérico são dados com relação à fonte de Co^{57} em Cobre, que foi usada para a obtenção de todos os espectros.

O detetor usado foi um cristal de $\text{NaI}(\text{Tl})$ e as contagens foram armazenadas em um multicanal de 512 canais operando no modo "Multichannel Scaling". Para maiores detalhes veja (13).

Os absorvedores de amostras sólidas continham cerca de 10 mg de Fe por cm^2 . Os absorvedores de soluções congeladas de Fe(III)HEDTA continham cerca de 12 mg Fe/ cm^2 enquanto que os de soluções de Fe(III)CDTA tinham cerca de 9 mg Fe/ cm^2 .

Os espectros foram obtidos com fonte e absorvedor na temperatura do Nitrogênio líquido (-196°C).

b) Procedimento químico.

Na preparação das amostras usamos os seguintes reagentes: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{CDTA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_3\text{HEDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Estes reagentes foram usados com as impurezas normais de produção.

As soluções de Fe(III)CDTA foram preparadas com a concentração 0,57 N, pois em concentrações maiores ocorria facilmente a precipitação quando adicionava-se NaOH.

Foi usada a concentração 1 N para as soluções de Fe(III)HEDTA.

Os espectros de solução 1 N foram comparados com alguns espectros de solução 0,67 N, para se verificar a dependência do pH de formação dos dímeros com a concentração.

Dentro da precisão experimental, os pH de formação foram os mesmos.

Os diversos valores de pH das soluções foram obti

dos com a adição de NaOH ou HNO_3 . Para a determinação do pH foi usado um medidor de pH e um eletrodo de vidro.

As medidas de pH foram feitas à temperatura ambiente e o medidor de pH era constantemente ajustado com uma solução tampão $\text{H}_2\text{KPO}_4\text{-NaOH}$ de pH = 7,0.

Foram obtidas curvas de titulação dos compostos de EDTA, HEDTA e CDTA. Para isto utilizou-se 1,5 mmoles destes compostos em 20 ml de solução e foi feita a titulação com NaOH 0,05 N.

Os sólidos foram obtidos através da evaporação das soluções. Este processo iniciava-se com o banho maria, mas devido à alta higroscopia dos sólidos, estes deviam finalmente serem levados a um forno a vácuo onde a temperatura não ultrapassava 70°C .

II-4 - RESULTADOS OBTIDOS

A Figura 16 mostra espectros Mössbauer de soluções congeladas de Fe(III)HEDTA com os respectivos pH variando de 1,5 a 7,5.

O espectro da solução de pH = 1,5 da Figura 16 apresenta um desdobramento quadrupolar $\Delta E_q = 0,57 \pm 0,03$ mm/s e um deslocamento isomérico $\delta = +0,16 \pm 0,03$ mm/s.

O espectro da solução de pH = 4,5 mostra $\Delta E_q = 1,66 \pm 0,03$ mm/s e $\delta = +0,16 \pm 0,03$ mm/s.

Os espectros das soluções de pH = 3,0 e pH = 3,5 apresentam uma mistura das espécies correspondentes às soluções de pH = 1,5 e 4,5.

Olhando-se a série de espectros e os respectivos parâmetros Mössbauer, pode-se notar uma forte dependência do efeito Mössbauer com o pH das soluções.

A Figura 17 mostra espectros Mössbauer de amostras sólidas de FeH₂DTA. Também nota-se uma dependência do efeito Mössbauer com o pH de formação dos sólidos.

O espectro do sólido cujo pH de formação é igual a 2,4 apresenta $\Delta E_q = 0,67 \pm 0,03$ mm/s e $\delta = 0,20 \pm 0,03$ mm/s.

O espectro correspondente ao pH = 4,5 mostra dentro da precisão experimental, os mesmos valores do espectro correspondente das soluções.

A Figura 18 é constituída de espectros de compostos sólidos de Fe(III)CDTA preparados a partir de soluções cujo pH variam de 1,4 a 10,5.

O espectro correspondente ao pH = 1,4 apresenta $\Delta E_q = 0,57 \pm 0,03$ mm/s e $\delta = 0,22 \pm 0,03$ mm/s. O correspondente ao pH = 9,3 tem $\Delta E_q = 1,63 \pm 0,03$ mm/s e $\delta = 0,15 \pm 0,03$ mm/s.

Os espectros correspondentes aos pH = 3,0, 4,5 e 7,5 apresentam um desdobramento quadrupolar assimétrico não resolvido.

A partir do pH = 8,5 os espectros apresentam uma impureza de Fe(II).

Os espectros das soluções de Fe(III)CDTA (não apresentados neste trabalho) somente apresentam resolução na região de pH de aparecimento do dímero. Mas foi verificado que esta região é a mesma que a dos sólidos.

O primeiro espectro de cada série corresponde ao pH natural, isto é, ainda não foi adicionado NaOH na solução.

A análise dos espectros foi feita com uso de computador e manualmente.

Dos espectros de pH natural, apenas o de HFeCDTA foi ajustado pelo computador como duas lorentzianas. Os outros dois espectros não apresentaram um χ^2 satisfatório.

Os espectros de pH = 3,0 (sólido e solução) de Fe(III)HEDTA são bem diferentes. O espectro da solução apresenta quatro linhas enquanto que o do sólido apresenta apenas duas.

Os parâmetros Mössbauer das espécies diméricas em soluções congeladas foram agrupados na Tabela III.

Na Tabela IV temos os valores de ΔE_Q e δ , medidos à temperatura ambiente e à temperatura do Nitrogênio líquido, dos sólidos NaFeEDTA, LiFeEDTA e FeHEDTA com altos pH de formação.

Dímero	$\delta \pm 0,03$ (mm/s)	$\Delta E_q \pm 0,03$ (mm/s)	$\Gamma_1 \pm 0,03$ (mm/s)	$\Gamma_2 \pm 0,03$ (mm/s)
HEDTA (pH=4,5)	+0,16	1,66	0,32	0,35
EDTA (pH=6,8)	+0,14	1,66	0,30	0,30
CDTA (pH=9,1)	+0,17	1,63	0,35	0,35

Tab. III - Parâmetros Mössbauer dos dímeros em solução ($T = -196^\circ\text{C}$).

Dímero	$\Delta E_q \pm 0,03$ (mm/s)		$\delta \pm 0,03$ (mm/s)	
	$T = -196^\circ\text{C}$	$T = 25^\circ\text{C}$	$T = -196^\circ\text{C}$	$T = 25^\circ\text{C}$
NaFeEDTA	1,75	1,75	+0,15	+0,16
LiFeEDTA	1,76	1,72	+0,14	+0,17
FeHEDTA	1,66	1,66	+0,16	+0,19

Tab. IV - Valores do desdobramento quadrupolar e deslocamento isomérico para os sólidos NaFeEDTA, LiFeEDTA e FeHEDTA.

Na Figura 19 temos as curvas de titulação dos compostos FeHEDTA, HFeEDTA e HFeCDTA.

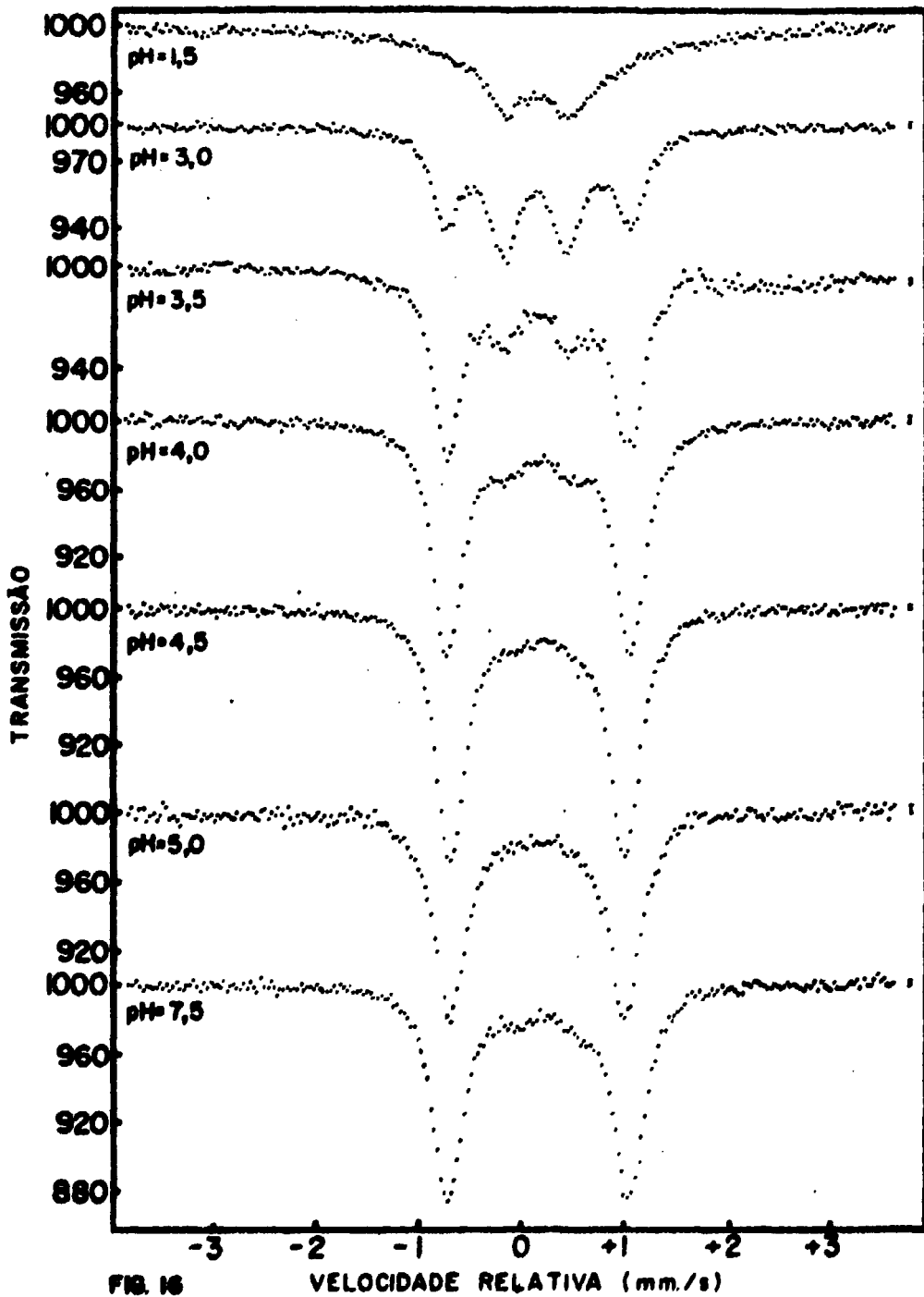


FIG. 16

VELOCIDADE RELATIVA (mm./s)

ESPECTROS MÖSSBAUER DE SOLUÇÕES CONGELADAS DE COMPOSTOS DE Fe(III) HEDTA PARA DIFERENTES VALORES DO pH.

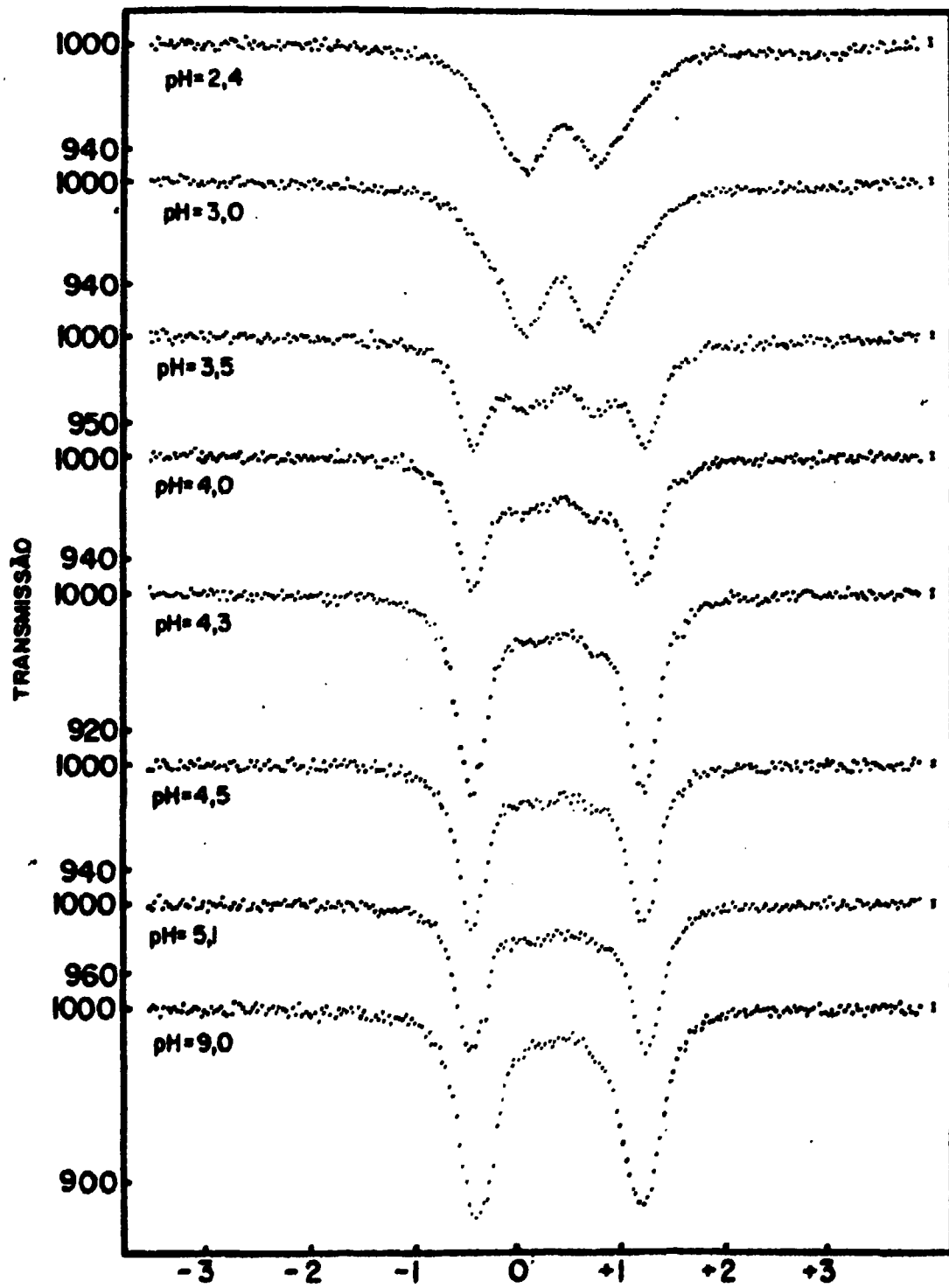


FIG. 17 VELOCIDADE RELATIVA (mm/s.)

ESPECTROS MÖSSBAUER DE SÓLIDOS QUE CONTÉM Fe(III) HEDTA

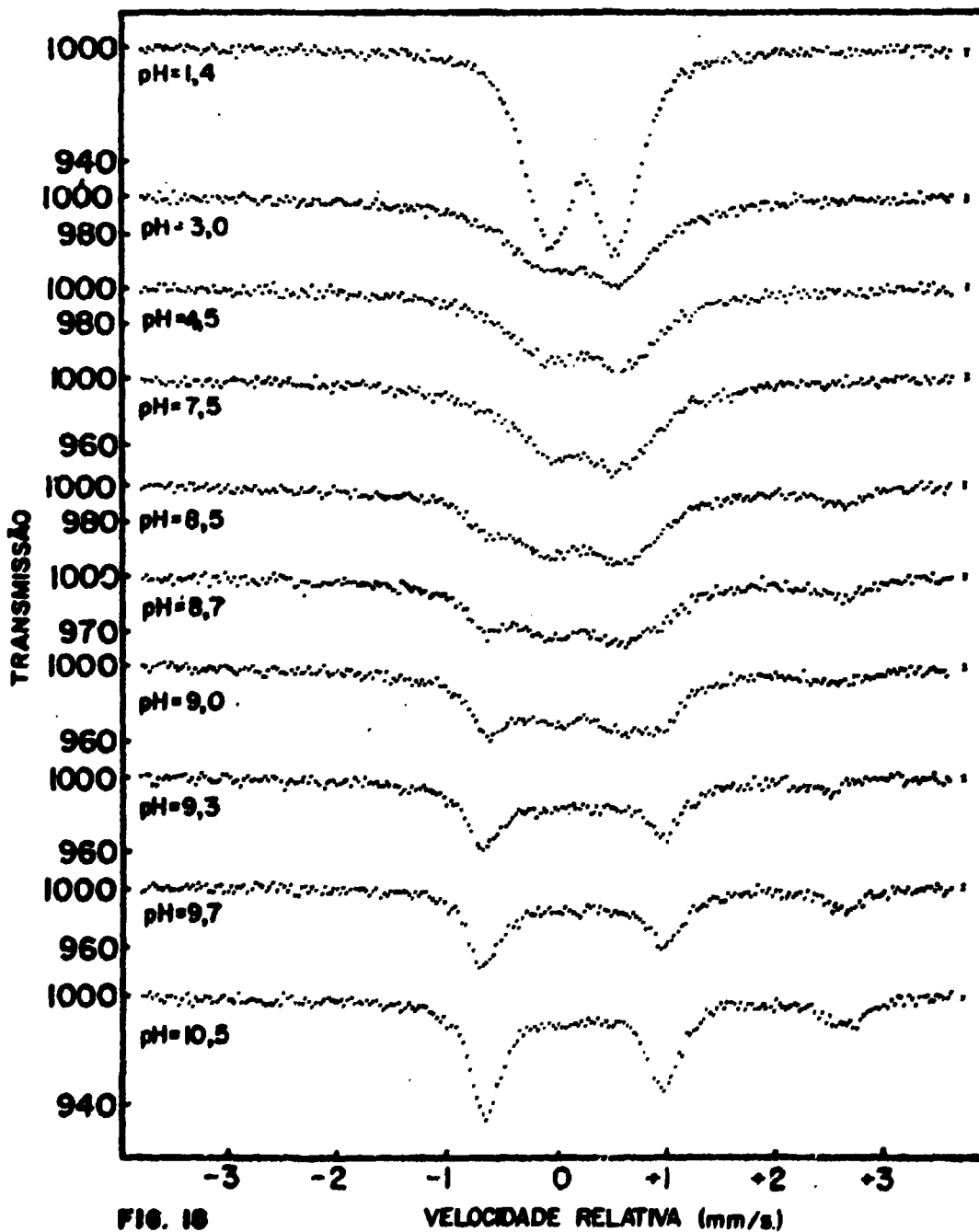


FIG. 18

VELOCIDADE RELATIVA (mm/s.)

ESPECTROS MÖSSBAUER DE SÓLIDOS QUE CONTÉM Fe(III) CDTA

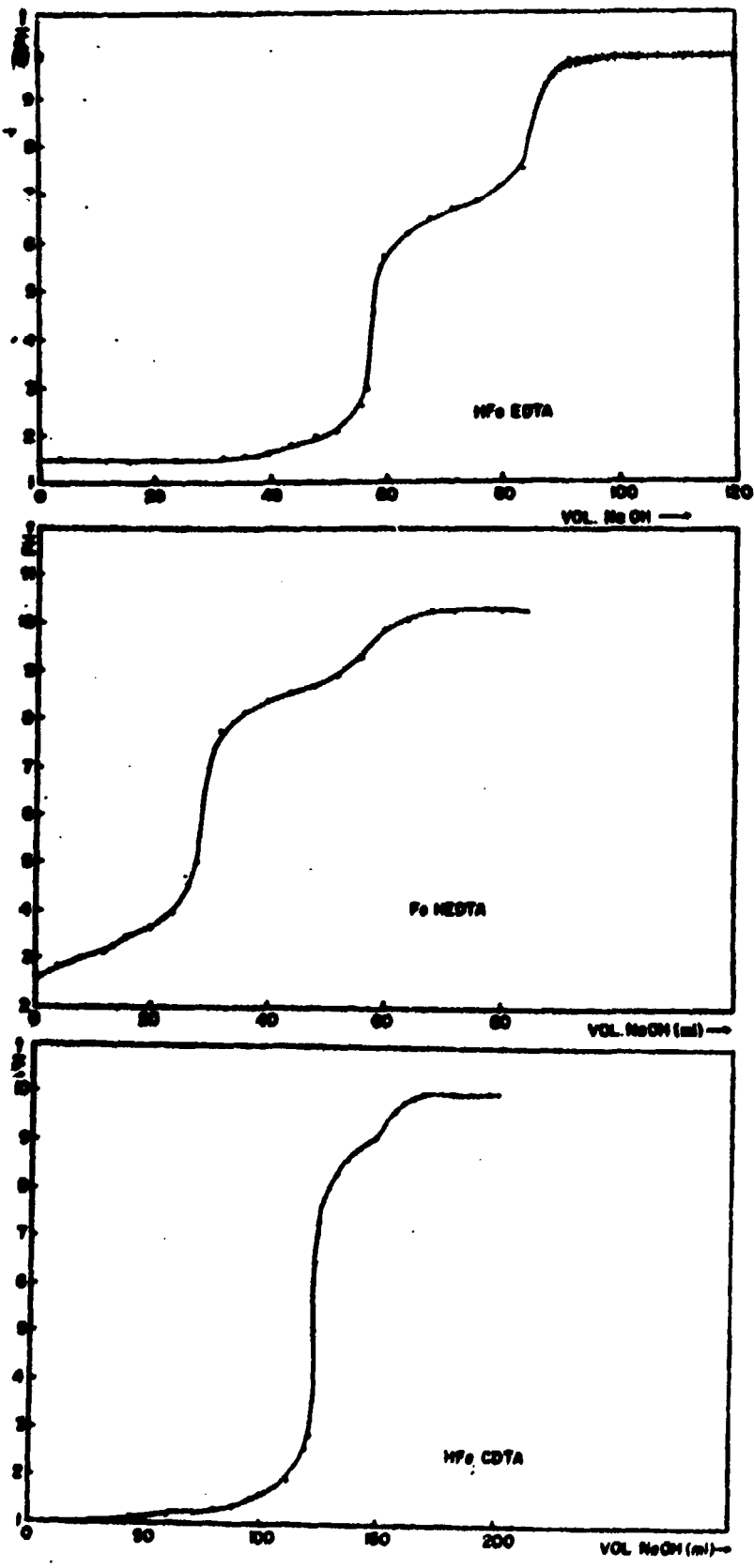


Fig. 19 - Curvas de titulação.

11-5 - DISCUSSÃO

a) Considerações sobre os espectros obtidos.

Os espectros de baixo pH de soluções congeladas de sais de Fe(III)EDTA e sólidos de Fe(III)CDTA (com exceção do de pH = 1,4) mostram linhas bem largas. Estas grandes larguras provavelmente têm sua origem nos fenômenos de relaxação magnética.

Não foi possível o ajuste destes espectros através do computador. As linhas apresentadas provavelmente não devem ser lorentzianas.

Vamos tentar explicar estas linhas largas fazendo algumas considerações sobre tempos de relaxação.

Devido às grandes distâncias existentes entre os íons Fe(III) em compostos monoméricos (baixo pH), os momentos magnéticos dos mesmos são fracamente acoplados entre si.

Devido a este fraco acoplamento o tempo de relaxação spin-spin é grande.

Sabemos através do deslocamento isomérico que o Fe(III) apresenta um estado fundamental $S_{5/2}$. Sendo um estado com momento orbital $L = 0$, os íons são fracamente acoplados à rede e apresentam um tempo de relaxação spin-rede também grande.

Devido a estes tempos de relaxação grandes, apare-

cem as linhas largas nos espectros de baixo pH.

No caso do Fe(III)CDTA temos também a existência de um desdobramento quadrupolar não-resolvido nas linhas de baixo pH. (Com exceção do pH = 1,4).

Nos dímeros os dois íons Fe(III) estão muito próximos e logo existe uma interação forte entre os seus momentos magnéticos. Como consequência temos um tempo de relaxação spin-spin muito pequeno. ($\tau < 10^{-7}$ s). Observamos então um desdobramento quadrupolar bem resolvido.

A origem da impureza de Fe(II) nos espectros de Fe(III)CDTA está sendo investigada.

b) Curvas de titulação, efeito Mössbauer e espécies diméricas.

Todos os complexos estudados neste trabalho, em soluções aquosas ou sólidos, apresentam espectros Mössbauer semelhantes em altos pH.

Já foi mostrado por Lippard, Schugar e Walling (15) que sólidos de Fe(III)HEDTA apresentam dímeros formados a partir da ponte Fe-O-Fe.

Sugerimos então que todos os compostos (alto pH) estudados neste trabalho apresentam dímeros do tipo $LFe-O-FeL$.

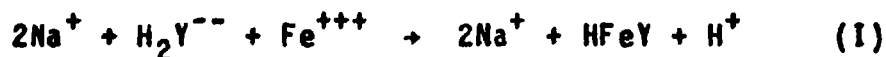
Como pode ser notado na seção anterior, estes dí-

meros aparecem em pH diferentes conforme o ligante seja HEDTA, EDTA ou CDTA.

Nesta Seção tentaremos relacionar as curvas de titulação e reações correspondentes com os diferentes pH de formação dos dímeros.

Vamos inicialmente analisar as reações que podem ocorrer no processo de titulação do HFeEDTA.

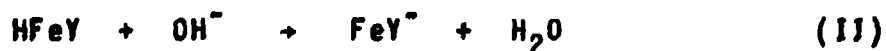
Como o composto foi preparado a partir do sal $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ e de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, teremos inicialmente em solução:



O HFeY é um ácido fraco e logo a sua dissociação não é muito provável na presença de H^+

Vemos então que a base adicionada, inicialmente, é empregada para neutralizar o equivalente de H^+ .

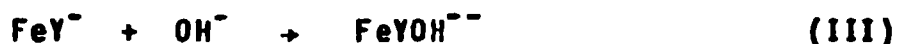
Como segunda etapa, supomos a reação:



Se observarmos a curva de titulação (Fig.19) vemos que a primeira etapa consome cerca de 60 ml de base enquanto que a segunda apenas 30 ml. Podemos considerar então a primeira etapa como na realidade sendo constituída de duas

etapas muito próximas correspondentes à neutralização do H^+ existente inicialmente e à equação II.

Para a terceira etapa, que se inicia em torno de 60 ml de base, a reação correspondente será provavelmente:



Esta etapa abrange a região de pH que vai, aproximadamente, de 4,5 a 8,5. E de acordo com a série de espectros Mössbauer obtidos para as soluções de FeEDTA, sabemos que a dimerização ocorre em torno do pH = 6,8.

Com base nestas informações, supomos que provavelmente a dimerização ocorra da seguinte maneira: (veja fig. 12).



A possível reação



não pode ser verificada na titulação talvez por ocorrer em um pH > 10.

Análise semelhante pode ser feita para o (FeZ) FeHEDTA. Este composto foi preparado a partir de Na_3HEDTA .



Nota-se a inexistência do H^+ que aparece no caso do EDTA na solução inicial. Esta diferença pode ser notada na curva do FeHEDTA que apresenta um aumento de pH logo que são adicionados os primeiros mililitros de base.

A reação correspondente à primeira etapa será:



Esta etapa abrange aproximadamente a região de pH = 3,0 a pH = 6,0.

Como, segundo os espectros Mössbauer, a dimerização inicia-se em torno do pH = 3,0, podemos esperar como mais provável o seguinte processo de dimerização:



Finalmente temos o HFeCDTA(HFeQ) que foi preparado a partir do próprio ácido:

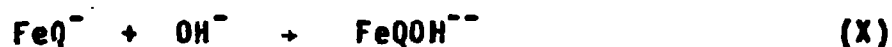


Na curva de titulação, os primeiros 90 ml de NaOH são usados para neutralizar estes $3H^+$.

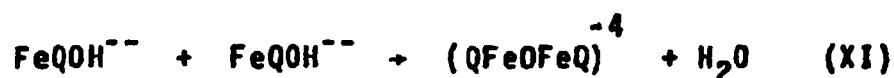
Como etapa seguinte, temos:



E como a última teremos:



Por um raciocínio análogo aos anteriores, temos o provável processo de dimerização:



Concluindo podemos dizer o seguinte:

- Contando somente com as curvas de titulação, não parece ser possível identificar o ponto onde a dimerização ocorre. Isto não é surpreendente se os processos sugeridos ocorrem. Nenhum dos processos exercem alguma influência sobre o pH, porque não dão origem a H^+ ou OH^- .

- Comparando os espectros Mössbauer com as curvas de titulação, parece que podemos concluir que o processo de dimerização se inicia logo que surge uma espécie da forma FeXOH^α . ($\text{X} = \text{EDTA}, \text{CDTA}, \text{HEDTA}; \alpha = -1, -2$). O processo pode ser representado pela seguinte equação:



c) A ponte Fe-O-Fe.

Analisando as séries de espectros apresentadas neste trabalho, notamos que as soluções de baixo e de alto pH apresentam, dentro da precisão experimental, o mesmo deslocamento isomérico. Este deslocamento encontra-se na faixa

de Fe^{3+} iônico, ou seja, corresponde ao Ferro ($S_{5/2}$) em complexos no estado de spin-alto.

De acordo com trabalhos anteriores, sabemos que os espectros de baixo pH correspondem às espécies monoméricas e os de alto pH aos dímeros.

Logo, as informações dadas pelos valores do deslocamento isomérico indicam que o íon ferro encontra-se no estado de spin alto, tanto nos monômeros como nos dímeros.

Já os valores relativamente altos para o ΔE_q parecem indicar uma configuração de spin baixo. Isto porque em uma configuração de spin alto os elétrons se distribuem uniformemente pelos 5 orbitais d e conseqüentemente não dão origem a um gradiente de campo elétrico. Neste caso existe apenas um pequeno gradiente devido somente às outras cargas do complexo e da rede.

Os dois parâmetros δ e ΔE_q são considerados como característicos da ponte Fe-O-Fe. (5, pg. 163), (13).

Enquanto que J.J.Spilkermar e outros (15) encontraram valores na faixa de 5,8 a 6,2 B.M. para os momentos magnéticos de compostos monoméricos de Fe(III)HEDTA, Schugar e outros (19) encontraram para os momentos magnéticos de dímeros de Fe(III)EDTA e Fe(III)HEDTA na forma policristalina, valores na faixa de 2,8 a 3,0 B.M.

Estes momentos magnéticos baixos, estranhos para uma configuração de spin alto, podem ser explicados se con-

siderarmos a possibilidade de um acoplamento antiferromagnético entre os íons Fe(III) da ponte (5).

Tentando obter mais informações sobre a ponte existente nos nossos dímeros, vamos comparar os resultados obtidos neste trabalho com os existentes nas Tabelas V e VI (5, pg. 162 e 163).

Compostos	T/K	Δ (cm^{-1})	δ (cm^{-1})	$\delta(\text{Fe})$ (cm^{-1})	μ/BM
Fe(salen)Cl ₂	295	1,45	0,49(SS)	0,40	5,30
	80	1,43	0,57(SS)	0,48	-
Fe(salen)Br ₂	295	1,63	0,51(SS)	0,42	5,43
	80	1,64	0,58(SS)	0,49	-
Fe(salen)Cl ₂ .2MeOH	295	1,45	0,48(SS)	0,39	5,72
	80	1,44	0,55(SS)	0,46	-
Fe(salen)Cl ₂ .2CHCl ₃	295	1,40	0,47(SS)	0,38	5,81
	80	1,39	0,54(SS)	0,45	-
Fe(salen)Br ₂ .2MeOH	295	1,25	0,51(SS)	0,42	5,69
	80	1,26	0,59(SS)	0,50	-
Fe(salen)Br ₂ .2CHCl ₃	295	1.65	0,49(SS)	0,40	5,79
	80	1.64	0,56(SS)	0,47	-

Tab. V - Dímeros com ponte Fe-O-Fe não linear e momento magnético "normal". (5)

Compostos	T/K	Δ (mms^{-1})	δ (mms^{-1})	$\delta(\text{Fe})$ (mms^{-1})	μ/BM
$\text{Fe}_2(\text{phen})_4(\text{OH})_2\text{Cl}_4$	295	0,80	0,48(SS)	0,39	1,92
	80	0,83	0,55(SS)	0,46	-
$\text{Fe}(\text{phen})_2 2^0(\text{NO}_3)_e \cdot$ $.3\text{H}_2\text{O}$	RT	1,39	0,37(Fe)	0,37	1,74
	77	1,49	0,46(Fe)	0,46	0,49
$\text{Fe}(\text{bipy})_2 2^0(\text{SO}_4)_2 \cdot$ $.3.5\text{H}_2\text{O}$	RT	1,33	0,38(Fe)	0,38	1,86
	77	1,51	0,48(Fe)	0,48	0,51
$\text{Fe}(\text{terpy})_2 2^0(\text{NO}_3)_4 \cdot$ $.\text{H}_2\text{O}$	RT	1,33	0,38(Fe)	0,38	1,86
	77	1,51	0,48(Fe)	0,48	0,51
$\text{Fe}(\text{salen})_2 2^0$	RT	0,72	0,32(Fe)	0,32	1,94
	77	0,78	0,46(Fe)	0,46	0,48
$\text{Fe}(\text{salen})_2 2^0.\text{MeNO}_2$	295	0,91	0,45(SS)	0,36	2,14
	80	0,90	0,52(SS)	0,43	-
$\text{Fe}(\text{salen})_2 2^0.2\text{py}$	RT	0,92	0,36(Fe)	0,36	2.04
	77	0,88	0,44(Fe)	0,44	-

Tab. VI - Dímeros com ponte Fe-O-Fe linear e momento magnético "baixo". (5)

Vemos que os valores obtidos para os parâmetros Mössbauer dos dímeros estudados encaixam-se na Tabela V, isto é, os dímeros provavelmente possuem uma ponte não linear.

Nota-se também que apenas os dímeros de ponte linear apresentam uma dependência do desdobramento quadrupolar com a temperatura.

No nosso caso, se olharmos a Tabela I, vemos uma pequena dependência de ΔE_q com a temperatura. Esta dependência torna-se mais pronunciada ao acrescentarmos o valor de $\Delta E_q = 1,87$ mm/s para $T = -196^\circ\text{C}$.

Conforme pode ser visto na referência (14), a amostra correspondente à Tabela I apresenta uma impureza entre as duas linhas características da ponte.

Supomos que a pequena dependência de ΔE_q com a temperatura seja devido à impureza e à variação de parâmetros da rede.

Na Tabela IV onde temos NaFeEDTA puro, não pode ser notada diferença entre os desdobramentos medidos. Pretendemos, brevemente, obter séries de dependência de ΔE_q com a temperatura para FeHEDTA, NaFeEDTA puro e NaFeCDTA.

A escolha do grupo da Tabela V como o grupo dos nossos dímeros concorda com o resultado obtido em (18) para o dímero (HEDTA)Fe-O-Fe(HEDTA) que é mostrado possuir uma ponte não linear com um ângulo de 165° .

Mas os dímeros da Tabela V possuem momentos magnéticos altos enquanto que os resultados de Schugar indicam momentos baixos para alguns de nossos dímeros.

Segundo Greenwood (5), os momentos magnéticos baixos podem ser explicados através de um acoplamento antiferromagnético entre os íons Fe(III) da ponte. Mas isto somente se a ponte for linear.

Temos então uma discordância entre esta afirmação de Greenwood e o fato de que o dímero (HEDTAFe-O-Fe(HEDTA) é não linear (165°) e apresenta momento magnético baixo. (Veja também (20)).

Para melhores esclarecimentos sobre os problemas apresentados neste trabalho sugerimos estudos de susceptibilidades magnéticas em função da temperatura e obtenção de espectros Mössbauer de complexos de outros ligantes. (NTA, HEDDA, DTPA, etc.).

Sugerimos também estudos do Efeito Mössbauer em função da temperatura na região entre o hélio líquido e o nitrogênio líquido. Estes estudos talvez possam fornecer informações sobre o acoplamento magnético entre os íons da ponte.

II-6 - CONCLUSÕES

Os resultados mais importantes deste trabalho foram:

1) Os espectros Mössbauer de sólidos e soluções congeladas de Fe(III)HEDTA e Fe(III)CDTA apresentam como os dos compostos de Fe(III)EDTA, uma forte dependência com o pH.

2) Os dímeros (HEDTA)Fe-O-Fe(HEDTA), (EDTA)Fe-O-Fe(EDTA) e (CDTA)Fe-O-Fe(CDTA) surgem em pH diferentes. Aproximadamente 3,0, 6,8 e 9,0.

3) Comparando as curvas de titulação com as séries de espectros Mössbauer, podemos concluir que, provavelmente o processo de dimerização se inicia logo que surge uma espécie da forma $FeXOH^{\alpha}$. (X = EDTA, HEDTA, CDTA; $\alpha = -1, -2$).

4) Os resultados indicam para a ponte Fe-O-Fe dos dímeros estudados uma estrutura não linear. Nesta ponte cada Íon Ferro possui uma configuração de spin alto.

REFERÊNCIAS

- (1) - De Brunner, P.G. e Frauenfelder, H., "Introduction to the Mössbauer Effect". "An Introduction to Mössbauer Spectroscopy", editado por Leopold May.
- Plenum Press -
- (2) - Abragam, A., "L'Effet Mössbauer et ses Application a L'Etude des Champs Internes".
- Gordon and Breach, Science Publishers -
- (3) - Kittel, C., "Introduction to Solid State Physics".
- John Wiley & Sons, Inc. -
- (4) - Mössbauer, R.L., "Recoilless Nuclear Resonance Absorption and its Applications". "Alpha, Beta and Gamma Ray Spectroscopy". Vol. 2, Editado por Kai Siegbahn.
- North-Holland Publishing Company -
- (5) Greenwood, N.M. and Gibb, T.C., "Mössbauer Spectroscopy".
- Chapman and Hall Ltd. London -
- (6) - Wertheim, G.K., "Mössbauer Effect: Principles and Applications".
- Academic Press -
- (7) - Goldanskii, V.I. and Herber, R.H., "Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy".
- Academic Press -
- (8) - Danon, J., "Lectures on the Mössbauer Effect".
- Gordon and Breach, Science Publishers, Inc. -

- (9) - Mössbauer, R.L. and Clauser, M.J., "Recoilless Absorption of Gamma, Rays". "Hyperfine Interactions, Editor por A.J.Freeman e R.B.Frankel.
- Academic Press -
- (10) - Carrington, A. and McLachlan, A.D., "Introduction to Magnetic Resonance".
- Harper & Row, Publishers -
- (11) - Pake, G.E., "Paramagnetic Resonance".
- W.A. Benjamin, Inc. -
- (12) - Chaberek, S. and Martell, A.E., "Organic Sequestering Agents".
- John Wiley & Sons, Inc. -
- (13) - Araujo, F.T. de, "O Efeito Mössbauer em Soluções Congeladas de compostos de Fe(III)EDTA" - Tese de Mestrado apresentada ao Departamento de Física da Universidade de Brasília.
- (14) - Afioni, R.C.F. El, "O Efeito Mössbauer em compostos contendo o Ion $Fe(III)EDTA_2O^{--}$ ". Tese de Mestrado apresentada ao Departamento de Física da Universidade de Brasília.
- (15) - Lippard, S.J., Schugar, H.J. and Walling, C, Inorg. Chem., 6, 1825 (1967).
- (16) - Gustafson, R.L., Martell, A.E., J. Am. Chem. Soc., 67, 576, (1962).
- (17) - Garvan, F.L., "Metal Chelates of Ethylenediaminetetraacetic Acid and Related Substances". "Chelating Agents and Metal Chelates". Editado por F.P.Dwyer e D.P.Mellor.
- Academic Press -

- (18) - Spijkerman, J.J., Hall, L.H., Lambert, J.L., J. Am. Chem. Soc., 90, 2039 (1968).
- (19) - Schugar, H.J., Walling, C., Jones, R.B. and Gray, H.B., J. Am. Chem. Soc., 89, 3712, (1967).
- (20) - H.J.Schugar, G.R.Rossman e H.B.Gray, J.Am. Chem.Soc. 91 (1969) 4564.