



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – UEMG

Dissertação de Mestrado



UFOP

Universidade Federal
de Ouro Preto

**"Caracterização de cristais mistos com Ni e Co
da família do Sal de Tutton"**

Autor: Rodolfo Rocha Vieira Leocádio

Orientador: Prof. Genivaldo Júlio Perpétuo

Coorientador: Prof. Carlos Joel Franco

Coorientador: Adriano Corrêa Batista



UNIVERSIDADE
DO ESTADO DE
MINAS GERAIS

Agosto de 2015



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – UEMG

Rodolfo Rocha Vieira Leocádio

"Caracterização de cristais mistos com Ni e Co
da família do Sal de Tutton"

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Análise e Seleção de Materiais

Orientador: Prof. Genivaldo Júlio Perpétuo

Ouro Preto, Agosto de 2015

L576c

Leocádio, Rodolfo Rocha Vieira.

Caracterização de cristais mistos com Ni e Co da família do Sal de Tutton
[manuscrito] / Rodolfo Rocha Vieira Leocádio - 2015.

108f.: il.: color; grafs; tabs.

Orientador: Prof. Dr. Genivaldo Júlio Perpétuo.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de
Minas. Rede Temática em Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Análise e Seleção de Materiais.

1. Cristais - Crescimento. 2. Raios X - Difração. 3. Espectroscopia Raman. I.
Perpétuo, Genivaldo Júlio. II. Universidade Federal de Ouro Preto. III. Título.

CDU: 543.424.2



REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS
UFOP - CETEC - UEMG

Pós-Graduação em Engenharia de Materiais



**“Caracterização de Cristais Mistos com Ni e Co da
Família do Sal de Tutton”**

Autor: Rodolfo Rocha Vieira Leocádio

Dissertação defendida e aprovada, em 28 de agosto de 2015, pela banca
examinadora constituída pelos professores:

Prof. Genivaldo Júlio Perpétuo (Doutor) - Orientador
Universidade Federal de Ouro Preto

Prof.^a Jaqueline dos Santos Soares (Doutora)
Universidade Federal de Ouro Preto

Prof. Carlos Basílio Pinheiro (Doutor)
Universidade Federal de Minas Gerais

Agradecimentos

O desenvolvimento deste trabalho só foi possível graças à cooperação de várias pessoas e instituições.

Ao Prof. Dr. Genivaldo Júlio Perpétuo, professor orientador, agradeço sua orientação e paciência.

Ao Prof. Dr. Carlos Joel Franco, professor orientador, coordenador do Laboratório de Crescimento de Cristais DEFIS/UFOP e idealizador do projeto, agradeço em especial a oportunidade de realizar este trabalho, a sua orientação e a contribuição no crescimento dos cristais.

Ao doutorando Adriano Corrêa Batista, orientador, agradeço a contribuição na orientação.

Ao Prof. Dr. Hermínio Arias Nalini Jr., coordenador do Laboratório de Geoquímica DEGEO/UFOP, em especial a técnica administrativa em educação Adriana Trópia que contribuiu para a análise com ICP-OES.

Ao Prof. Dr. Anderson Dias, coordenador do Laboratório de Espectroscopia Raman DEQUI/UFOP que contribuiu para a análise com espectroscopia Raman.

Ao Prof. Dr. Carlos Basílio Pinheiro e ao Laboratório de Cristalografia da UFMG LabCri/UFMG, que contribuiu para a análise de DRXM.

À Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), à Rede Temática em Engenharia de Materiais (REDEMAT), a Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) e a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Sumário

1 - Introdução.....	10
2 - Objetivos.....	12
2.1 – Gerais.....	12
2.2 – Específicos.....	12
3 - Metodologia e Revisão Bibliográfica.....	13
3.1 – DRXM.....	13
3.2 – Descrição da célula unitária do grupo de espaço $P2_1/c$	15
3.3 – Espectroscopia Raman.....	17
3.4 – Aplicações do sal de Tutton.....	20
4 - Parte Experimental.....	21
4.1 – Crescimento dos cristais.....	21
4.2 – ICP-OES.....	22
4.3 – Espectroscopia Raman.....	23
4.4 – Difração de raios X por monocristais (DRXM).....	25
5 - Resultados e Discussão.....	34
5.1 – Crescimento de cristais.....	34
5.2 – Análise de ICP-OES.....	36
5.3 – Espectroscopia Raman.....	39
5.4 – Análise de DRXM.....	57
5.5 – Sinopse dos resultados.....	77
6 - Conclusões.....	81
7 - Referências Bibliográficas.....	83
8 - Apêndices.....	87
A1 – Grupo de espaço $P2_1/c$ (#14).....	87
A2 – Arquivos de entrada (*.ins) para refinamento da estrutura.....	91
A3 – Posições atômicas.....	94
A4 – Arquivos com informações cristalográficas (Cif Tables).....	95

Lista de figuras

Figura 1.1 – Fórmula geral da família do sal de Tutton e possíveis composições.....	10
Figura 3.1 – Estrutura do $(\text{NH}_4)_2\text{M}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ni}^{2+}$ ou Co^{2+}) destacando-se as subestruturas octaédricas e tetraédricas juntamente com o sistema de coordenadas (Elaborada a partir de Li e Li, 2004).....	13
Figura 3.2 – Célula unitária do sistema monoclinico.....	16
Figura 3.3 – Operações de simetria 2_I e c aplicadas sucessivamente a um ponto genérico. ...	16
Figura 3.4 – Posições geradas a partir das operações de simetria permitidas para a classe C_{2h}	17
Figura 4.1 – Fluxograma da rota de execução experimental desta dissertação.....	21
Figura 4.2 – Esquema representando o espalhamento Rayleigh e Raman.....	23
Figura 4.3 – a) Vetores a_i da célula unitária na rede direta e dos ângulos α_i entre eles (α , β , γ); b) representação de um plano cristalográfico e índices de Miller.....	26
Figura 4.4 – Diferença de caminho ótico entre ondas espalhadas por átomos vizinhos.....	27
Figura 4.5 – Equivalência entre a lei de Bragg e as condições de Laue.....	28
Figura 4.6 – Esfera de Ewald.....	28
Figura 4.7 – Descrição do comportamento vibracional atômico isotrópico e anisotrópico.....	31
Figura 5.1 – Fotografias dos cristais crescidos.....	34
Figura 5.2 – Micrografia com aumento a) 80x, b) 80x, c) 40x e d) 200x do sal misto de Co-Ni.	35
Figura 5.3 – Diagrama de fases temperatura (T) em função da concentração (X) isomorfo qualitativo proposto para ilustrar a condição de metaestabilidade (linha Solidus verde). 38	38
Figura 5.4 – Espectro Raman da amostra 1. O quadro interno destaca.....	39
Figura 5.5 – Espectro Raman das amostras 1, 2 e 3.....	40
Figura 5.6 – Espectro Raman para a região do SO_4^{2-}	40
Figura 5.7 – Espectro Raman das regiões a) $\nu_1(\text{A}_1)$; b) $\nu_2(\text{E})$; c) $\nu_3(\text{F}_2)$; e d) $\nu_4(\text{F}_2)$ do SO_4^{2-} ..	41
Figura 5.8 – Modos vibracionais do SO_4^{2-}	46
Figura 5.9 – Espectro Raman para a região do NH_4^+ e H_2O	47
Figura 5.10 – Espectro Raman para os modos a) $\nu_4(\text{F}_2)$, b) $\nu_2(\text{E})$ do NH_4^+ ; c) $\nu_1(\text{A}_1)$ e $\nu_3(\text{F}_2)$ do NH_4^+ aglomerado com $\nu_1(\text{A}_1)$ e $\nu_3(\text{B}_2)$ do H_2O	47
Figura 5.11 – Modos vibracionais do H_2O	49
Figura 5.12 – Molécula de água no cristal coordenada pelo íon metálico e por grupos sulfato.	50
Figura 5.13 – Espectro Raman para a região de baixos números de onda.....	50
Figura 5.14 – Divisão do espectro para a região de baixos números de onda.....	51
Figura 5.15 – Modos externos da molécula H_2O	52
Figura 5.16 – Simetria do octaedro.....	54
Figura 5.17 – Unidade assimétrica do sal misto. Os metais Ni e Co exibem uma desordem ocupacional estática de 69,3(3)% e 30,3(1)%, respectivamente.....	67
Figura 5.18 – Estrutura cristalina do sal misto.....	68
Figura 5.19 – Estrutura cristalina do sal misto mostrando as ligações de hidrogênio (linhas tracejadas).	69
Figura 5.20 – Estrutura cristalina do sal misto com ânions na representação de esferas e cátions na representação de linhas; a) ao longo do eixo a , b) ao longo do eixo b e c) ao longo do eixo c	71
Figura 5.21 – Interações do íon sulfato com o octaedro; a) O5-H5A...O4, b) O6-H6A...O1..	72
Figura 5.22 – Interações do íon sulfato com o octaedro; a) O5-H5B...O3, b) O7-H7B...O1..	73
Figura 5.23 – Interações do íon sulfato com o octaedro O6-H6B...O2.....	74
Figura 5.24 – Interações do íon sulfato com o octaedro O7-H7A...O3.....	74

Figura 5.25 – Interações do íon sulfato com o amônio N-HA···O1.	75
Figura 5.26 – Interações do íon sulfato com o amônio N-HB···O3.	75
Figura 5.27 – Interações do íon sulfato com o amônio N-HC···O4.	76
Figura 5.28 – Interações do íon sulfato com o amônio N-HD···O4.	76

Lista de tabelas

Tabela 3.1 – Informações da estrutura dos cristais de Ni e Co.....	14
Tabela 3.2 – Tabela de caracteres do grupo de ponto C_{2h}	18
Tabela 3.3 – Análise vibracional para o sal $(NH_4)_2M(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	18
Tabela 3.4 – Classificação da simetria dos modos internos do íon SO_4^{2-}	19
Tabela 3.5 – Classificação da simetria dos modos internos do H_2O	19
Tabela 3.6 – Classificação da simetria dos modos internos do cátion $[M(H_2O)_6]^{2+}$	20
Tabela 4.1 – Solutos utilizados para crescer os cristais.....	21
Tabela 4.2 – Identificação das amostras (ICP-OES).....	22
Tabela 5.1 – Quantificação utilizando ICP-OES.....	36
Tabela 5.2 – Parâmetros do ajuste na região ν_1 (A_1) do SO_4^{2-}	42
Tabela 5.3 – Parâmetros do ajuste na região ν_2 (E) do SO_4^{2-}	43
Tabela 5.4 – Parâmetros do ajuste na região ν_3 (F_2) do SO_4^{2-}	44
Tabela 5.5 – Parâmetros do ajuste na região ν_4 (F_2) do SO_4^{2-}	45
Tabela 5.6 – Parâmetros do ajuste na região do aglomerado com NH_4^+ e H_2O	48
Tabela 5.7 – Parâmetros do ajuste na região c.....	51
Tabela 5.8 – Parâmetros do ajuste na região b.....	53
Tabela 5.9 – Parâmetros do ajuste na região a.....	55
Tabela 5.10 – Distâncias de ligação [Å] e ângulos [$^\circ$] para o $[M(H_2O)_6]^{2+}$	56
Tabela 5.11 – Dados do cristal com Co.....	58
Tabela 5.12 – Coleta de dados do cristal com Co.....	58
Tabela 5.13 – Refinamento do cristal com Co.....	59
Tabela 5.14 – Parâmetros geométricos do octaedro com Co.....	59
Tabela 5.15 – Parâmetros geométricos da molécula de SO_4^{2-} do cristal com Co.....	60
Tabela 5.16 – Parâmetros geométricos da molécula de NH_4^+ do cristal com Co.....	60
Tabela 5.17 – Parâmetros geométricos da molécula de H_2O do cristal com Co.....	60
Tabela 5.18 – Parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio do cristal com Co.....	61
Tabela 5.19 – Dados do cristal com Ni.....	62
Tabela 5.20 – Coleta de dados do cristal com Ni.....	62
Tabela 5.21 – Refinamento do cristal com Ni.....	63
Tabela 5.22 – Parâmetros geométricos do octaedro com Ni.....	63
Tabela 5.23 – Parâmetros geométricos da molécula de SO_4^{2-} do cristal com Ni.....	64
Tabela 5.24 – Parâmetros geométricos da molécula de NH_4^+ do cristal com Ni.....	64
Tabela 5.25 – Parâmetros geométricos da molécula de H_2O do cristal com Ni.....	64
Tabela 5.26 – Parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio do cristal com Ni.....	65
Tabela 5.27 – Dados do cristal misto $(NH_4)_2Ni_xCo_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6(H_2O)$	66
Tabela 5.28 – Coleta de dados do cristal misto $(NH_4)_2Ni_xCo_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6(H_2O)$	66
Tabela 5.29 – Refinamento do cristal misto $(NH_4)_2Ni_xCo_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6(H_2O)$	66
Tabela 5.30 – Posições atômicas e parâmetros de deslocamento isotrópico para o composto misto.....	67
Tabela 5.31 – Parâmetros geométricos do octaedro para o sal misto.....	68
Tabela 5.32 – Parâmetros geométricos do SO_4^{2-} e NH_4^+	69
Tabela 5.33 – Parâmetros geométricos da molécula de H_2O	69
Tabela 5.34 – Parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio.....	70
Tabela 5.35 – Valores estequiométricos teóricos, do ICP-OES e DRXM.....	77
Tabela 5.36 – Dados dos cristais para a célula unitária.....	77
Tabela 5.37 – Ligações S-O.....	78
Tabela 5.38 – Ligações N-H.....	78
Tabela 5.39 – Ligações O-H.....	79

Tabela 5.40 – Ligações Co-O e Ni-O.....	79
Tabela 5.41 – Interações O··H.....	80

Resumo

Cristais da família do sal de Tutton têm fórmula química geral $A_2M(EO_4)_2 \cdot 6H_2O$ com $A = K^+, NH_4^+, Rb^+ e Cs^+$, $M = Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, Cu^{2+}, V^{2+} e Cd^{2+}$ e $E = S^{6+} e Se^{6+}$. Esses sais têm sido investigados com o objetivo de compreender suas propriedades físico-químicas, mecanismos de crescimento e possíveis aplicações tecnológicas. A importância dos sais em engenharia de materiais é recente, embora crescente e com surpreendentes aplicações, como em anodos no estado sólido para células com eletrodos de condução de prótons e refrigeradores de desmagnetização adiabática. Entretanto, sua utilização em estudos de transições de fase e modelos aplicados a materiais com essas características confere a cristais desta família um papel significativo na física e química. Monocristais de boa qualidade, morfologia típica e fórmula química $(NH_4)_2Ni_xCo_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ($0 \leq x \leq 1$), foram obtidos pelo método de evaporação isotérmica da solução em água, e submetidos a técnicas de caracterização. A análise de Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente revela que a quantidade de Ni^{2+} e Co^{2+} presentes no cristal é diferente da prevista pela estequiometria. A espectroscopia Raman dos cristais apresenta pequenas modificações nos espectros das moléculas constituintes do sal misto, quando comparadas aos sais puros, especialmente nos modos vibracionais do grupo molecular $[M(H_2O)_6]^{2+}$. Através da análise de difração de raios X por monocristais foi possível resolver e confirmar a estrutura dos sais puros $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ e $(NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ e compará-la com a literatura, bem como do sal misto $(NH_4)_2Ni_xCo_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ($x = 0,5$) ainda não reportada. As análises foram feitas em amostras contendo somente um dos íons bivalentes e em amostras contendo ambos com o objetivo de estudar as modificações causadas pela composição ponderada destes íons na formação da solução sólida.

Abstract

Crystals of the Tutton salts family have general chemical formula $A_2M(EO_4)_2 \cdot 6H_2O$ with $A = K^+, NH_4^+, Rb^+$ or Cs^+ , $M = Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, Cu^{2+}, V^{2+}$ or Cd^{2+} and $E = S^{6+}$ or Se^{6+} and have been investigated aiming the understanding of their physical and chemical properties, their growth mechanisms and possible technological applications. The importance of salts in Materials Engineering is recent and increasing with applications like in anodes in solid-form and adiabatic demagnetization refrigerators. However, for their usefulness in phase transitions studies, as well as material modeling, crystals of Tutton salts play significant role in physics and chemistry. Single crystals of good quality, typical morphology and chemical formula $(NH_4)_2Ni_xCo_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ($0 \leq x \leq 1$), were obtained through low isothermal evaporation method from the solution in water. The crystals obtained were investigated by different characterization methods. Inductively Coupled Plasma by Optical Emission Spectrometry shows an amount of Ni^{2+} and Co^{2+} in the crystal not matching the stoichiometry. Raman spectroscopy of mixed crystals shows small changes in the spectra of the constituent molecules when compared to the pure salts, especially the vibrational modes of the molecular group $[M(H_2O)_6]^{2+}$. X-ray diffraction analysis by single crystals confirms the pure salts, $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ and $(NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, structures already reported in the literature and the novel structure of a mixed salt $(NH_4)_2Ni_xCo_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ($x = 0.5$) are reported. The analyzes were performed on samples containing only one bivalent ion or on both, aiming the investigation of the changes caused by the partial occupation of the ions in the solid solution.

1 - Introdução

O estudo dos materiais monocristalinos trouxe a percepção de que estes exibiam propriedades físicas úteis ao desenvolvimento da ciência e da tecnologia, levando cientistas e pesquisadores a se interessarem pela investigação de suas propriedades. Nas últimas décadas são inúmeros os exemplos de aplicações em que os materiais monocristalinos são utilizados como parte indispensável na fabricação de diversos dispositivos, como discutido por Franco (2012).

Os diversos materiais cristalinos foram organizados em grupos de famílias, dentre elas a família do sal de Tutton apresentada na figura 1.1. Estes materiais tem estrutura monoclinica, são dielétricos e, em alguns casos, apresentam ordenamento antiferromagnético em baixas temperaturas (Marinova *et al.*, 2009; Marinova *et al.*, 2010).

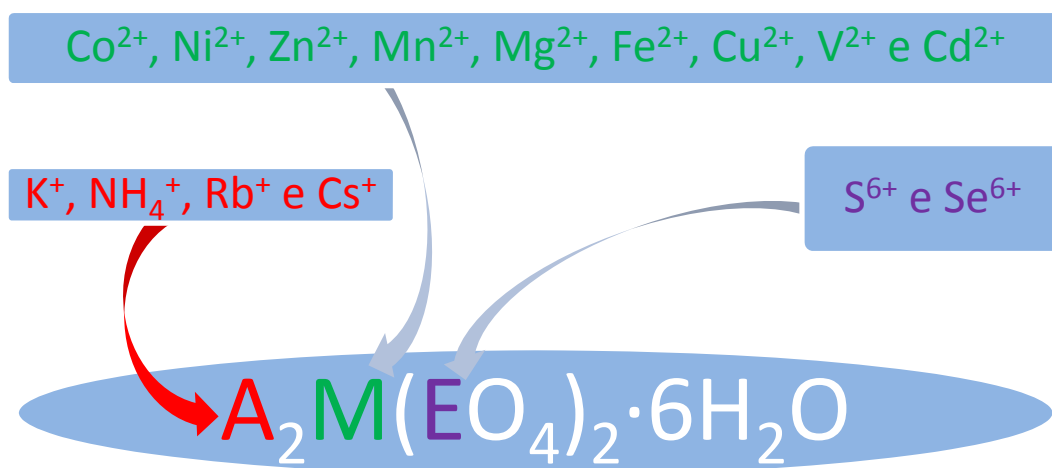


Figura 1.1 – Fórmula geral da família do sal de Tutton e possíveis composições.

A técnica de crescimento de cristais utilizada, método de solução, está baseada na dependência da solubilidade do composto, em determinado solvente, em função dos parâmetros termodinâmicos do processo. Algumas características dos cristais preparados por este método são faces naturais associadas a planos cristalográficos e pequenas concentrações de defeitos estruturais.

Segundo Fei e Strauss (1995), é possível ainda obter monocristais mistos na forma de soluções sólidas, tais como $(NH_4)_2Ni_xCo_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, onde x é uma fração entre 0 e 1, tema de estudo deste trabalho.

No presente estudo a caracterização das amostras foi feita utilizando duas técnicas experimentais principais: a Difração de Raios X por Monocristais (DRXM) e a

Espectroscopia Raman. Foi utilizada também uma técnica experimental complementar, a Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometric – ICP-OES). Essas análises serão feitas em amostras contendo somente um dos íons bivalentes e em amostras contendo ambos para que se possa investigar as propriedades e características referentes a esses sais com o objetivo de analisar as possíveis modificações causadas pela formação da solução sólida.

Utilizando a DRXM foi possível resolver e refinar a estrutura cristalina (descrição da célula unitária, definição das posições atômicas, entre outros) dos sais puros $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $(NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ e comparar com a literatura. Também modelaremos a estrutura do sal misto $(NH_4)_2Ni_xCo_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ($x = 0,5$) inédita na literatura científica.

A análise de espectroscopia Raman reforça os resultados da DRXM e explica a nova configuração do espectro devido à formação da solução sólida, quando comparadas aos sais puros. Esperamos identificar os modos vibracionais dos grupos moleculares SO_4^{2-} , NH_4^+ , H_2O e $[M(H_2O)_6]^{2+}$ sendo $M = Ni^{2+}$ ou Co^{2+} caracterizando o espectro por completo.

Com os resultados de ICP-OES foi possível realizar a análise química elementar quantitativa, em especial o metal do material em estudo, fazendo uma comparação dos dados estequiométricos calculados na rotina de crescimento com aqueles obtidos pela técnica DRXM.

No capítulo 3 será apresentada a metodologia das técnicas experimentais simultaneamente a uma revisão bibliográfica dos sais, enfatizando os principais resultados da espectroscopia Raman e DRXM em cristais da família do sal de Tutton, além de suas aplicações.

As técnicas de preparação e caracterização das amostras serão descritas no capítulo 4. Os fundamentos do método de crescimento de cristais e as técnicas ICP-OES, espectroscopia Raman e DRXM serão descritas com os detalhes necessários à compreensão dos resultados obtidos.

Já no capítulo 5 serão apresentados e discutidos os resultados obtidos. Finalmente, no capítulo 6, serão apresentadas as conclusões deste trabalho e as perspectivas para trabalhos futuros empregando estas amostras.

2 - Objetivos

2.1 – Gerais

- I. Obter cristais da família do sal de Tutton utilizando o método de evaporação isotérmica da solução em água à temperatura de $(40 \pm 1)^\circ\text{C}$ com características padrão.
- II. Crescer cristais das formas puras $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e mistas $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 1$) do sal.

2.2 – Específicos

- I. Desenvolver habilidades para o uso das técnicas experimentais de caracterização de compostos cristalinos.
- II. Analisar a eficiência do método de crescimento empregado na obtenção dos sais de Tutton, quantificando seus elementos através da análise química elementar com o ICP-OES.
- III. Utilizar a DRXM para determinação estrutural de novos compostos.
- IV. Investigar modificações estruturais com espectroscopia Raman.

3 - Metodologia e Revisão Bibliográfica

Neste capítulo apresentaremos a família cristalográfica do sal de Tutton, enfatizando as investigações com Espectroscopia Raman e DRXM. Referências bibliográficas de ICP-OES aplicada a esses sais não foram encontradas, portanto os dados provenientes desta análise serão comparados somente com cálculos teóricos estequiométricos.

3.1 – DRXM

Os compostos isomórficos com uma fórmula química geral $A_2M(EO_4)_2 \cdot 6H_2O$ com $A = K^+, NH_4^+, Rb^+ e Cs^+$, $M = Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, Cu^{2+}, V^{2+} e Cd^{2+}$ e $E = S^{6+} e Se^{6+}$ são conhecidos como sais de Tutton (Marinova *et al.*, 2009; Marinova *et al.*, 2010). Tradicionalmente, apenas cristais $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ e $(NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ pertencem a esta família, porém acredita-se que os sais mistos $(NH_4)_2Ni_xCo_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ($0 \leq x \leq 1$) também possam ser incluídos (Cotton *et al.*, 1994; Cotton *et al.*, 1993).

Estes sais são isoestruturais, cristalizam-se no sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$, apresentam duas unidades da fórmula química por célula unitária ($Z = 2$). A estrutura pode também ser descrita a partir de octaedros distorcidos $[M(H_2O)_6]^{2+}$, e de tetraedros de SO_4^{2-} e NH_4^+ , mostrados na figura 3.1 (Li e Li, 2004; Tahirov *et al.*, 1994). Os vértices dos octaedros são ocupados por seis moléculas de água, mas apenas três delas cristalograficamente independentes, e o cátion $M = (Ni^{2+} ou Co^{2+})$ no centro. Estes octaedros e tetraedros de SO_4^{2-} e NH_4^+ interagem entre si via ligações de hidrogênio.

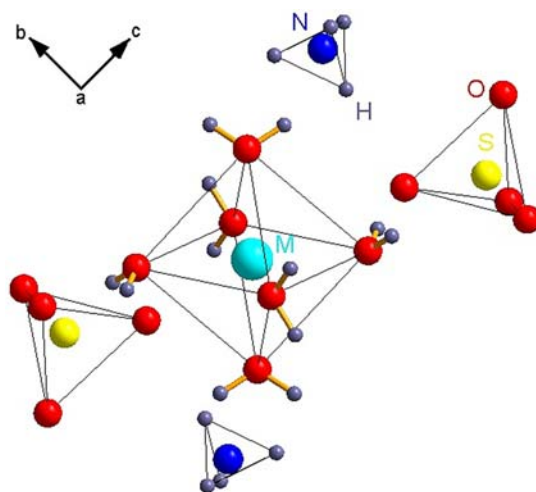


Figura 3.1 – Estrutura do $(NH_4)_2M(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ($M = Ni^{2+}$ ou Co^{2+}) destacando-se as subestruturas octaédricas e tetraédricas juntamente com o sistema de coordenadas (Elaborada a partir de Li e Li, 2004).

Para descrever a estrutura dos sais, consideramos *O1*, *O2*, *O3*, *O4* como os átomos de oxigênio do tetraedro SO_4^{2-} ; *O5*, *O6*, *O7* são os átomos de oxigênio da água e os respectivos átomos de hidrogênio *H5A*, *H5B*, *H6A*, *H6B*, *H7A*, *H7B*; e os átomos de hidrogênio do tetraedro NH_4^+ são indexados como *HA*, *HB*, *HC*, *HD*. A tabela 3.1 mostra os parâmetros de rede e posições atômicas, obtidos por Li e Li (2004) e Tahirov *et al.* (1994).

Tabela 3.1 – Informações da estrutura dos cristais de Ni e Co.

M	Parâmetros de rede					
	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
Ni	6,244(2)	12,469(4)	9,195(3)	90,000	106,98(3)	90,000
Co	6,2362(13)	12,521(3)	9,2553(19)	90,000	107,038(4)	90,000

Posições atômicas e Tensor de deslocamento térmico esférico								
	Ni				Co			
	x	y	Z	U_{iso}	x	y	z	U_{iso}
M	0,0000	0,0000	0,0000	0,016(6)	0,0000	0,0000	0,0000	0,02030(17)
S	0,73892(1)	0,36330(4)	0,90768(4)	0,018(6)	0,7397(1)	0,3631(0)	0,9076(1)	0,02279(19)
O1	0,6208(7)	0,27224(14)	0,9142(8)	0,025(8)	0,5905(3)	0,2723(2)	0,9121(2)	0,0367(5)
O2	0,7863(6)	0,42460(15)	0,04898(8)	0,029(7)	0,7863(4)	0,4233(2)	0,0481(2)	0,0446(6)
O3	0,5897(7)	0,43309(12)	0,77886(8)	0,031(9)	0,6230(3)	0,4330(2)	0,7806(2)	0,0290(5)
O4	0,9482(7)	0,32243(14)	0,8832(8)	0,039(1)	0,9497(3)	0,3229(2)	0,8843(2)	0,0332(5)
N	0,6440(6)	0,6531(08)	0,8650(8)	0,028(8)	0,6433(5)	0,6520(2)	0,8666(3)	0,0320(6)
HA	0,547	0,665	0,921	-	0,549(6)	0,662(3)	0,912(4)	0,04800
HB	0,597	0,695	0,775	-	0,600(6)	0,691(3)	0,793(4)	0,04800
HC	0,789	0,67	0,923	-	0,766(7)	0,660(3)	0,923(4)	0,04800
HD	0,626	0,581	0,836	-	0,636(6)	0,589(3)	0,831(4)	0,04800
O5	0,2993(3)	0,93333(12)	0,99796(8)	0,023(4)	0,3008(3)	0,9315(2)	0,9994(2)	0,0280(5)
H5A	0,319	0,862	0,033	-	0,324(6)	0,8679(12)	0,029(3)	0,04200
H5B	0,332	0,94	0,913	-	0,338(6)	0,937(2)	0,920(2)	0,04200
O6	0,8378(7)	0,89320(9)	0,83185(8)	0,024(9)	0,8348(3)	0,8923(2)	0,8292(2)	0,0301(5)
H6A	0,685	0,912	0,786	-	0,700(2)	0,905(3)	0,789(3)	0,04500
H6B	0,9	0,882	0,755	-	0,898(5)	0,875(3)	0,766(3)	0,04500
O7	0,0342(7)	0,10969(9)	0,83986(8)	0,024(9)	0,0335(4)	0,1112(2)	0,8381(2)	0,0295(5)
H7A	0,002	0,177	0,864	-	0,014(5)	0,1745(12)	0,861(3)	0,04400
H7B	0,947	0,094	0,74	-	0,962(5)	0,101(2)	0,7477(16)	0,04400

Li e Li, 2004; Tahirov et al., 1994.

A estrutura desses sais exibe uma complexa rede com ligações de hidrogênio ($N - H[A, B, C \text{ e } D] \cdots O[1, 2, 3 \text{ e } 4] \text{ e } O[5, 6 \text{ e } 7] - H \cdots O[1, 2, 3 \text{ e } 4]$), conforme descrito em Cotton *et al.* (1994), Cotton *et al.* (1993), Li e Li (2004) (arquivo *.cif 488006 – BDEC/CRYSTMET, base de dados <http://bdec.dotlib.com.br>) e Tahirov *et al.* (1994) (arquivo *.cif 516779 – BDEC/CRYSTMET, base de dados <http://bdec.dotlib.com.br>). Esta rede de ligações parece determinar o arranjo tridimensional dos sais de Tutton.

Essa rede de interações inclui a comutação de alongamento das ligações $M - O$ e $O - H$. Assim os íons M formam fortes ligações covalentes $M - O$, que polarizam as ligações $O - H$ deixando-as mais forte que o normal (Marinova *et al.*, 2010).

3.2 – Descrição da célula unitária do grupo de espaço $P2_1/c$

No sistema cristalino monoclinico com grupo de ponto $2/m(C_{2h})$, as operações de simetria relevantes são uma rotação de ordem 2 e uma reflexão especular m . Analisaremos as restrições impostas por estas operações de simetria sobre a célula unitária, considerando como eixo especial o eixo cristalográfico \vec{b} . O efeito da operação $2_{[010]}$ sobre um vetor posição genérico $\vec{n} = \vec{a}x + \vec{b}y + \vec{c}z$, será

$$r' = \{2_{[010]}\}\vec{r} = -x\vec{a} + y\vec{b} - z\vec{c} \quad (3.1)$$

de forma análoga, o resultado da operação $m_{[010]}$ será

$$r' = \{m_{[010]}\}\vec{r} = +x\vec{a} - y\vec{b} + z\vec{c} \quad (3.2)$$

A diferença entre o sinal das componentes segundo \vec{b} e segundo \vec{a} e \vec{c} em ambas as equações, leva a uma condição de perpendicularidade. Rotações e espelhos são operações de simetria unitárias, e portanto os módulos de \vec{r} (vetor antes da transformação) e \vec{r}' (vetor transformado) são idênticos $r' = r$. Logo

$$r = |r \cdot r|^{1/2} = r' = |r' \cdot r'|^{1/2} \quad (3.3)$$

ou explicitamente

$$\begin{aligned} r &= (x^2a^2 + y^2b^2 + z^2c^2 - 2xya \cdot b + 2xza \cdot c - 2yzb \cdot c)^{1/2} \\ r' &= (x'^2a^2 + y'^2b^2 + z'^2c^2 - 2x'y'a \cdot b + 2x'z'a \cdot c - 2y'z'b \cdot c)^{1/2} \end{aligned} \quad (3.4)$$

Consequentemente, a única solução possível para a equação 3.3, é fazer com que os produtos escalares $\vec{a} \cdot \vec{b}$ e $\vec{c} \cdot \vec{b}$ se anulem simultaneamente. Isto obriga que $\cos(\gamma) = \cos(\alpha) = 0$, ou seja, que $\alpha = \gamma = \pi/2$. Dito de outro modo, um sistema cristalino somente possuirá elementos de simetria de ordem 2 (espelhos ou rotações de 180°) caso o eixo de rotação seja simultaneamente perpendicular aos outros dois. Nenhuma restrição é imposta sobre as direções \vec{a} e \vec{c} . Como também não houve troca de componentes, nenhuma restrição adicional

é imposta as dimensões dos parâmetros de rede. Então conforme a figura 3.2, para o sistema monoclinico (Graef e McHenry, 2007)

$$a \neq b \neq c \quad e \quad \alpha = \gamma = \frac{\pi}{2} \neq \beta \quad (3.5)$$

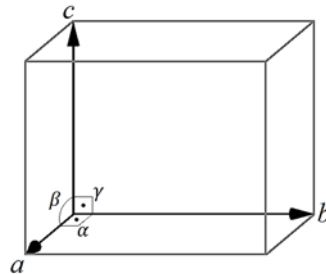


Figura 3.2 – Célula unitária do sistema monoclinico.

O grupo de espaço $P2_1/c$, descrito na tabela internacional de cristalografia conforme o apêndice A1, é descrito como um sistema cristalino monoclinico com rede de Bravais primitiva (P), eixo helicoidal (2_1) no mesmo sentido do eixo \vec{b} , um plano de deslizamento (c) perpendicular ao eixo \vec{b} . Estas operações incluem componentes translacionais $\frac{b}{2}$, ou seja $\tau = (0, \frac{1}{2}, 0)$ e $\frac{c}{2}$, ou seja $\tau = (0, 0, \frac{1}{2})$, respectivamente, em acordo com Graef e McHenry (2007) e mostrado na figura 3.3.

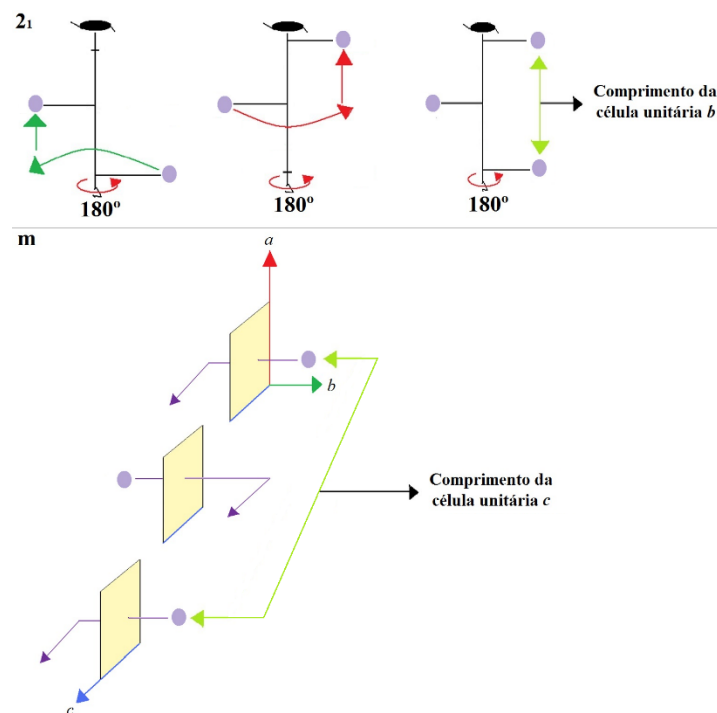


Figura 3.3 – Operações de simetria 2_1 e c aplicadas sucessivamente a um ponto genérico.

3.3 – Espectroscopia Raman

O grupo de ponto $C_{2h} = 2/m$, como mostrado na figura 3.4, é composto por quatro operações de simetria, $C_{2h}\{E, C_2, \sigma_h, i\}$ na notação de Schoenflies ou $2/m\{1, 2, m_h, \bar{1}\}$ na notação de Hermann-Mauguin.

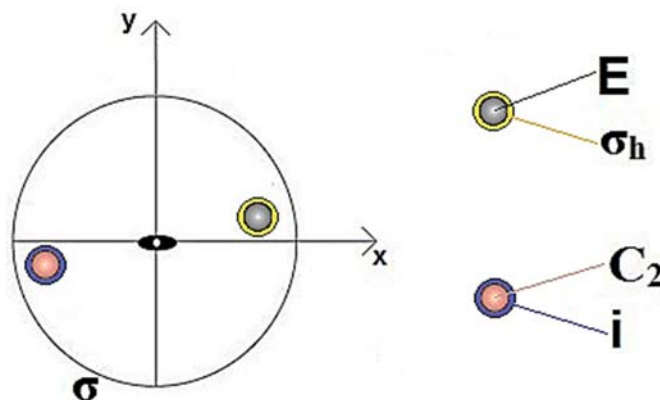


Figura 3.4 – Posições geradas a partir das operações de simetria permitidas para a classe C_{2h} .

Em notação matricial com o eixo especial sendo o eixo \vec{c} , essas operações são

$$E = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad C_2 = \begin{bmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad i = \begin{bmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{bmatrix} \quad \sigma_h = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{bmatrix}$$

com suas propriedades descritas na seguinte tabela de multiplicação

C_{2h}	E	C_2	σ_h	i
E	E	C_2	σ_h	i
C_2	C_2	E	i	σ_h
σ_h	σ_h	i	E	C_2
i	i	σ_h	C_2	E

e subgrupos C_s (azul), C_i (verde) e C_2 (vermelho)

C_{2h}	E	C_2	σ_h	i	E	C_2	σ_h	i	E	C_2	σ_h	i
E	E	C_2	σ_h	i	E	C_2	σ_h	i	E	C_2	σ_h	i
C_2	C_2	E	i	σ_h	C_2	E	i	σ_h	C_2	E	i	σ_h
σ_h	σ_h	i	E	C_2	σ_h	i	E	C_2	σ_h	i	E	C_2
i	i	σ_h	C_2	E	i	σ_h	C_2	E	i	σ_h	C_2	E

Uma tabela de caracteres contém informações de um grupo de ponto, tais como representações e funções de base, que são primordiais para a investigação vibracional da

espectroscopia Raman. A partir das menores representações das funções de base (matrizes irredutíveis), tanto para as representações unidimensionais totalmente simétricas (Γ_1) e assimétricas (Γ'_1) como para as representações bidimensionais simétricas (Γ_2) e antissimétricas (Γ'_2), definimos os caracteres (traço da representação matricial). As representações podem ser simétricas (g) ou não (u) em relação ao centro de simetria i , $\Gamma_1 = A_g$, $\Gamma'_1 = A_u$, $\Gamma_2 = B_u$ e $\Gamma'_2 = B_g$. As possíveis funções de base para as representações irredutíveis são escolhidas de modo que estas não mudem de forma sob atuação de quaisquer operações do grupo.

Essas informações estão resumidas na tabela de caracteres do grupo (Nakamoto, 1986), apresentada na tabela 3.2. Suas funções de base, segundo as regras de seleção para espectroscopia, descrevem os modos A_g e B_g como ativos em espectroscopia Raman e A_u e B_u como ativos em Infravermelho (IR).

Tabela 3.2 – Tabela de caracteres do grupo de ponto C_{2h} .

C_{2h}	E	$C_2(z)$	$\sigma_h(xy)$	i	Rotações lineares	Rotações quadráticas
A_g	1	1	1	1	R_z	xx,yy,zz,xy
A_u	1	1	-1	-1	z	-
B_u	1	-1	1	-1	x,y	-
B_g	1	-1	-1	1	R_x,R_y	yz,xz

Analisando a tabela 3.2, estão previstos 234 modos vibracionais destes sais nesta classe, em acordo com Rajagopal e Aruldas (1989), assim distribuídos

$$\Gamma_{234}^{NH_4M} = 57A_g + 57B_g + 60A_u + 60B_u \quad (3.7)$$

Estes modos vibracionais são classificados de acordo com o tipo de vibração, conforme Barashkov *et al.* (2000) e mostrado na tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Análise vibracional para o sal $(NH_4)_2M(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

n	A	T	L	n_i
$57A_g$	0	6	6	45
$57B_g$	0	6	6	45
$60A_u$	1	8	9	42
$60B_u$	2	7	9	42

n – número total de vibrações dos tipos: A – modo acústico; T – modo translacional; L – modo externo; n_i – modo interno.

O grupo $P2_1/c$ tem um conjunto de operações de simetria $1 \{x, y, z\}$, $2_1 \{-x, 0,5 + y, 0,5 - z\}$, $\bar{1} \{-x, -y, -z\}$ e $c \{x, 0,5 - y, 0,5 + z\}$. A posição de inversão pode ser ocupada apenas uma vez, por átomos de Co ou Ni , e a simetria do agrupamento $[M(H_2O)_6]^{2+}$ é centrossimétrica. Os átomos dos íons SO_4^{2-} e NH_4^+ ocupam posições genéricas (Barashkov *et al.*, 2000).

A molécula livre de SO_4^{2-} (aq) pertence ao grupo de ponto T_d , em acordo com Dong *et al.* (2007). O íon SO_4^{2-} em relação aos seus vizinhos mais próximos, no cristal, ocupa um sítio de simetria mais baixa, assim seus nove modos internos de vibração (Gupta *et al.*, 1984), são classificados de acordo com a tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Classificação da simetria dos modos internos do íon SO_4^{2-} .

Modos	Espécies em C_{2h}				
	T_d	A_g	B_g	A_u	B_u
$\nu_1(A_1)$	1	1	1	1	1
$\nu_2(E)$	2	2	2	2	2
$\nu_3(F_2)$	3	3	3	3	3
$\nu_4(F_2)$	3	3	3	3	3
Total	9	9	9	9	9

Assim como o SO_4^{2-} , o NH_4^+ também tem nove modos vibracionais internos que foram identificados com base nos seus valores de estado livre, na intensidade das ligações de hidrogênio, e no efeito da substituição do hidrogênio por seus isótopos deutério.

A molécula livre de H_2O pertence ao grupo de ponto C_{2v} , em acordo com Nakamoto (1986) seus três modos internos de vibração são classificados de acordo com a tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Classificação da simetria dos modos internos do H_2O .

Modos	Espécies em C_{2h}				
	C_{2v}	A_g	B_g	A_u	B_u
$\nu_1(A_1)$	1	1	1	1	1
$\nu_2(A_1)$	1	1	1	1	1
$\nu_3(B_2)$	1	1	1	1	1
Total	3	3	3	3	3

A molécula livre de $[M(H_2O)_6]^{2+}$ é ligeiramente distorcida (Rajagopal e Aruldas, 1989) e pertence ao grupo de ponto O_h (Barashkov *et al.*, 2000). Seus seis modos vibracionais internos são classificados de acordo com a tabela 3.6 (Nakamoto, 1986).

Tabela 3.6 – Classificação da simetria dos modos internos do cátion $[M(H_2O)_6]^{2+}$.

Modos	Espécies em C_{2h}			
	A_g	B_g	A_u	B_u
$\nu_1(A_1)$	1	1	-	-
$\nu_2(E)$	2	2	-	-
$\nu_3(F_1)$	-	-	3	3
$\nu_4(F_1)$	-	-	3	3
$\nu_5(F_2)$	3	3	-	-
$\nu_6(F_2)$	-	-	3	3
Total	6	6	9	9

3.4 – Aplicações do sal de Tutton

Estudado o básico acerca dos sais de Tutton enfatizamos que estes têm desempenhado um papel significativo na física, química e engenharia de materiais por serem materiais com elevada pureza, dielétricos e anisotrópicos com ordenamento diamagnético ou paramagnético exibindo transições de fase (Lonsdale, 1937; Ganesh *et al.*, 2013).

Alterando a composição dos sais com a adição de elementos como K^+ e Na^+ , por exemplo, esses materiais podem apresentar algumas propriedades diferentes das encontradas na literatura como ter ordenamento antiferromagnético, tornarem-se condutores iônicos e também modificações nas transições de fase, entre outras.

Muitos deles têm sido aplicados: como reagentes de considerável confiabilidade e padrões espectroscópicos (Ganesh *et al.*, 2013); em experimentos de orientação nuclear em temperaturas muito baixas buscando o estabelecimento de um modelo de alinhamento nuclear (Bleaney *et al.*, 2014); em experimentos de polarização dinâmica dos núcleos em sólidos dielétricos com aplicabilidade em física nuclear (Atsarkin, 1978); no estudo de modelos de interação do vizinho mais próximo, na teoria de fônon acoplado em modo óptico da dispersão de infravermelho em cristais monoclinicos (Ivanovski, 2010); em estudos baseados em ressonância paramagnética eletrônica de alta frequência aplicados a sistemas bio-inorgânicos (Reijerse *et al.*, 1998), dentre algumas mais, o que caracteriza a importância desses cristais em física e química.

Alguns deles têm sido utilizados em aplicações tecnológicas como: pastilhas de sal hidratados utilizados para produzir baixa temperatura em refrigeradores de desmagnetização adiabática (Shirron e McCammon, 2014); na elaboração de novos materiais utilizados em ânodos no estado sólido para células solares com eletrodos de condução de prótons (Telli *et al.*, 2002), dentre outras, o que caracteriza a importância desses cristais em engenharia de materiais.

4 - Parte Experimental

Apresentaremos neste capítulo o método de crescimento dos cristais, seleção e preparação de amostras visando as técnicas de caracterização a serem utilizadas. O fluxograma abaixo (figura 4.1) mostra a rota adotada para o desenvolvimento desta dissertação.

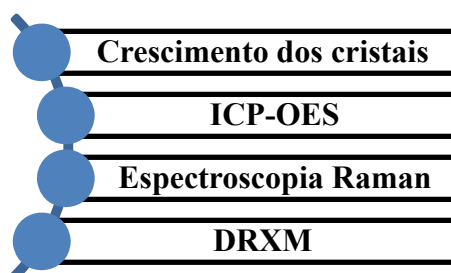


Figura 4.1 – Fluxograma da rota de execução experimental desta dissertação.

4.1 – Crescimento dos cristais

O crescimento de cristais pelo método de evaporação isotérmica da solução em ebulição está baseado na dependência da solubilidade de um composto em um determinado solvente em função dos parâmetros termodinâmicos do processo, permitindo crescer cristais com faces naturais e pequenas concentrações de defeitos estruturais (Andreeta, 1999).

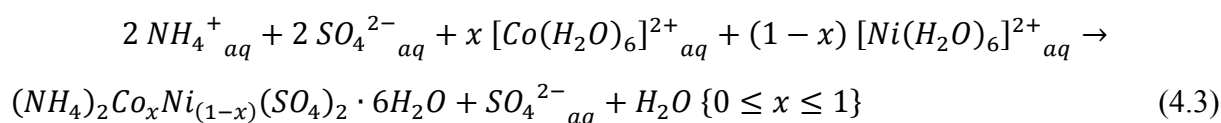
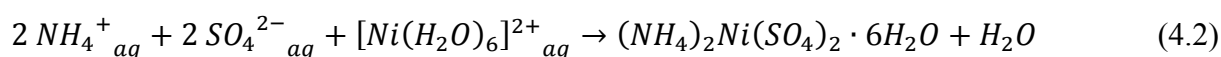
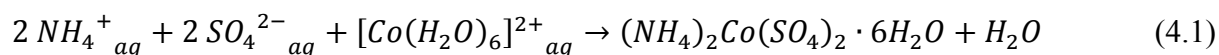
Os reagentes analíticos utilizados como solutos estão listados na tabela 4.1 e o solvente utilizado foi a água, pois o processo ocorre em temperaturas acima da ambiente e abaixo de 100°C.

Tabela 4.1 – Solutos utilizados para crescer os cristais.

Soluto	Nome	Massa molar (g/mol)
$(NH_4)_2SO_4$	Sulfato de amônio	132,14
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	Sulfato de níquel hexa hidratado	127,95
$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	Sulfato de cobalto hepta hidratado	262,86

A solução é preparada com quantidades pré-estabelecidas dos reagentes de acordo com o composto cristalino que se deseja obter; são misturados com água deionizada ultrapura tipo 1, até atingir o volume de 80ml a uma temperatura de 70°C; em seguida, a solução é filtrada e colocada na estufa de crescimento à temperatura constante de $(40 \pm 1)^\circ C$ por períodos de até duas semanas (Frey, 1991).

O crescimento dos cristais é estabelecido segundo as equações químicas 4.1-4.3. A primeira representa o crescimento do sal puro de Cobalto; 4.2 representa o crescimento do sal puro de Níquel e 4.3 representa o crescimento do sal misto.



4.2 – ICP-OES

As amostras obtidas conforme descrito anteriormente foram selecionadas para preparação e análise pelo método de ICP-OES. Amostras monocristalinas foram identificadas, pesadas de forma que contenha quantidades estequiométricas suficientes para serem detectadas pelo equipamento (tabela 4.2) e dissolvidas em 25ml de água destilada, com agitação constante para agilizar a dissolução. Essas quantidades foram utilizadas como referência para calcular as quantidades estequiométricas teóricas para cada sal (Lide, 2009). Esses valores serão utilizados como parâmetro teórico calculado na comparação dos resultados experimentais.

Tabela 4.2 – Identificação das amostras (ICP-OES).

Amostra	Composto	Peso da amostra (g)
1	$(NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	0,162 (9)
2	$(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	0,153 (2)
3	$(NH_4)_2Co_{0,5}Ni_{0,5}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	0,157 (6)

Foi utilizado o ICP-OES Agilent 725, com gás Argônio de 99,996% de pureza para a formação do plasma (manual de instruções: Agilent ICP, 2013), disponível no Laboratório de Geoquímica da UFOP (LGqA), junto ao departamento de Geologia.

O equipamento foi ligado para aquecimento prévio e formação do plasma. Uma vez formado o plasma, procede-se à introdução do aerossol da amostra. O ICP-OES dispõe de um sistema de detecção de radiação que permite determinar, numa só amostra e rapidamente, um elevado número de elementos. Numa análise elementar utilizando este equipamento, são

utilizadas relações funcionais do sinal observado dada uma certa quantidade de cada analito, chamadas de curvas analíticas de calibração (Nascimento, 2008).

Os detectores proporcionam a identificação e a quantificação em mg/kg dos elementos para cada linha analítica de emissão. Escolhidas as linhas analíticas que não sofrem ou sofrem poucas sobreposições, temos o resultado que pode ser convertido para qualquer unidade de massa.

4.3 – Espectroscopia Raman

Para a análise com espectroscopia Raman foram selecionadas amostras com morfologia compatível com cristais da família do sal de Tutton, separadas e identificadas de acordo com a tabela 4.2. As amostras foram posicionadas na direção do laser utilizando um microscópio para visualização da face de interação do cristal, fazendo uma ou mais leituras do espectro, já que se trata de uma técnica não destrutiva.

Quando uma onda eletromagnética ou um fóton incide sobre uma molécula este é espalhado por ela. Se houver conservação da energia, o espalhamento é chamado elástico. A grande maioria dos fótons incidentes é espalhada elasticamente. Esse tipo de espalhamento é chamado de espalhamento Rayleigh, ilustrado na figura 4.2, (Larkin, 2011).

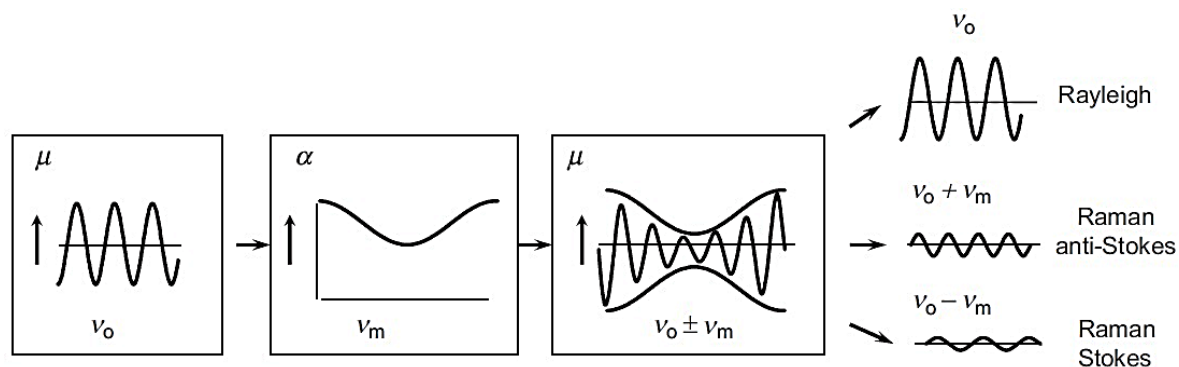


Figura 4.2 – Esquema representando o espalhamento Rayleigh e Raman.

Alguns fótons, porém, podem excitar modos vibracionais da molécula, perdendo parte de sua energia no processo. Depois desse espalhamento inelástico, a molécula passa a vibrar na sua frequência de ressonância e o fóton muda de cor, pois sua energia diminuiu, juntamente com sua frequência. Esse é o espalhamento Raman (ou efeito Raman). Quando a energia do fóton diminui, gerando a vibração da molécula, o processo é chamado de Stokes. No outro

caso, em que a energia do fóton aumenta, absorvendo energia de vibração da molécula, o processo é chamado de Anti-Stokes.

A vibração da molécula refere-se a movimentos dos átomos que deixam fixo seu centro de massa. Além de movimento vibracional pode ocorrer o movimento translacional do centro de massa do sistema. Já o movimento rotacional ocorre quando a molécula gira como um corpo rígido em torno de um eixo que passa por seu centro de massa, mantendo fixas as distâncias entre os átomos. No caso real, os deslocamentos dos átomos de sua posição de equilíbrio são muito pequenos se comparados às distâncias interatômicas.

Quando uma molécula qualquer for excitada de modo um genérico, seus átomos podem adquirir movimentos aparentemente desorganizados, mas uma análise cuidadosa mostrará que esses movimentos são combinações de seus modos vibracionais específicos. Como cada modo vibracional tem uma energia própria, conhecendo quais são eles e suas respectivas energias, sabe-se muito sobre como a molécula pode interagir com os agentes excitadores. De um modo geral, esses agentes são campos elétricos e magnéticos de uma onda eletromagnética, que age sobre a molécula, em acordo com Smith e Dent (2005).

Portanto o momento de dipolo da molécula pode ser gerado ou modificado pelo campo elétrico da onda eletromagnética. Quanto mais intenso o campo, maior o efeito sobre o momento de dipolo, o que é chamado de polarizabilidade e mede a disposição da molécula a ter momento de dipolo. Para haver efeito Raman a polarizabilidade deve variar, no entanto, o campo elétrico da radiação incidente pode induzir um momento de dipolo oscilante, pois as cargas negativas da molécula (elétrons) são deslocadas de sua configuração de equilíbrio. O dipolo oscilante afeta a amplitude da onda, fazendo com que essa amplitude flutue com a frequência da vibração. Diz-se que a onda foi "modulada" pela variação do dipolo. Parte da energia da luz é perdida na interação. Esse é o caso Stokes. O caso anti-Stokes ocorreria se a amplitude fosse aumentada pela vibração já existente do dipolo da molécula.

As linhas Stokes e anti-Stokes correspondem às vibrações moleculares e formam o espectro Raman da amostra em estudo. O espectro Raman consiste da dependência da intensidade da radiação espalhada em função do comprimento de onda da radiação de excitação (deslocamento Raman) e fornece informações sobre a estrutura molecular. As bandas observadas em espectros vibracionais de sólidos se dividem em dois modos distintos: modos internos (movimentos vibracionais dos átomos dentro da molécula); e modos externos, geralmente observados em baixas frequências (movimentos vibracionais dos íons e moléculas, uns em relação aos outros).

O equipamento utilizado foi o espectrômetro LabRAM HR Evolution da marca HORIBA Scientific / JOBIN-YVON Technology, utilizando laser vermelho com comprimento de onda de 632,8 nm (manual de instruções: Horiba, 2012) e tamanho do passo de 0,95, disponível no Laboratório de Espectroscopia Raman da UFOP, junto ao departamento de Química.

Os métodos utilizados para analisar estes espectros são *Site group analysis*, empregado quando se conhece a simetria do sítio do íon ou da molécula, onde os modos vibracionais da rede resultam das vibrações individuais dos íons ou das moléculas; e *Factor group analysis*, que se refere ao acoplamento entre as vibrações, ou seja, todas as oscilações na célula unitária contribuem para as vibrações observadas.

Há muitos fenômenos que ocorrem quando as moléculas vibram e que podem afetar as formas das bandas. Uma perturbação comum em espectroscopia com infravermelho (IR) e espectroscopia Raman é quando a banda vibracional apresenta ligeiras saliências. Este efeito aparece quando a energia vibracional do primeiro nível é significativamente preenchido, sendo mais pronunciado em baixas frequências (mais fácil de preencher o nível), e em situações de temperatura elevada.

Um recurso teórico matemático que trata essas perturbações é a teoria de base subjacente da origem da forma de linha aplicada a ajustes de curvas (IR e Raman), utilizado para modelar os espectros Raman. O entendimento desta teoria permite que o usuário aplique, com precisão, um algoritmo implementado por meio do software QtiPlot 0.9 (Vandenabeele, 2013; Bradley, 2007; Leipzig, 2009).

O objetivo de ajustar matematicamente um espectro é separar bandas que se encontram originalmente em aglomerados. É utilizado um processo iterativo cujo ponto de convergência é determinado pela proporção residual (RMS) levando em consideração as bandas criadas no espectro. Idealmente, este valor deve aproximar-se da unidade.

De acordo com Bradley (2007), o perfil gaussiano funciona bem para amostras sólidas, pós, géis ou resinas. O perfil lorentziano se adequa melhor a gases, mas também pode caber a líquidos, em muitos casos. As melhores funções para líquidos é o perfil de Voigt.

4.4 – Difração de raios X por monocristais (DRXM)

Segundo Pinheiro (1999), um cristal é descrito através de uma *rede* com a seguinte propriedade translacional:

$$\vec{T} = \sum_{i=1}^3 n_i \vec{a}_i \quad (4.4)$$

onde n_i são números inteiros e \vec{a}_i são parâmetros de rede ($\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$). Estes vetores base definem a célula unitária da rede direta (rede física). A célula unitária é a unidade repetitiva do cristal, e qualquer átomo em seu interior pode ser localizado pelo vetor (\vec{r}) como ilustrado na figura 4.3a. Onde

$$\vec{r} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c} \quad (4.5)$$

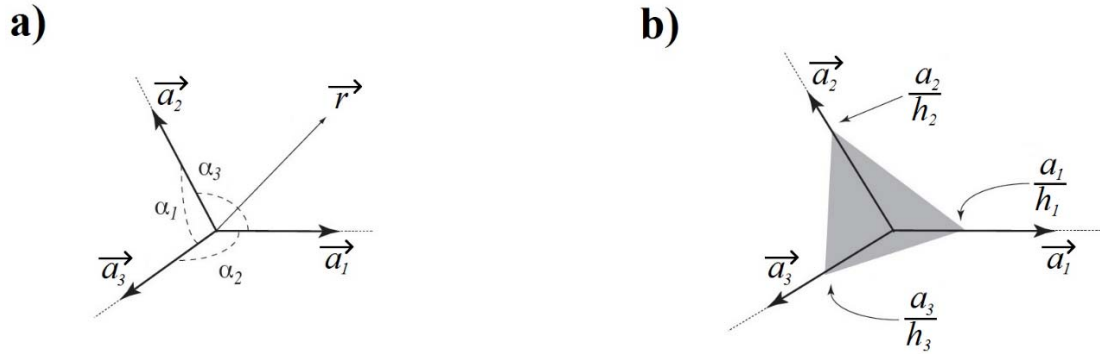


Figura 4.3 – a) Vetores \vec{a}_i da célula unitária na rede direta e dos ângulos α_i entre eles (α, β, γ); b) representação de um plano cristalográfico e índices de Miller.

Como veremos é vantajoso investigar o fenômeno da DRXM utilizando vetores base de outra rede associada à rede direta. A *rede recíproca* é definida pelos pontos de rede

$$\vec{h} = \sum_{i=1}^3 h_i \vec{a}_i^* \quad (4.6)$$

onde os coeficientes h_i são denominados índices de Miller (h, k, l). Em termos dos vetores base

$$\vec{a}_i^* = \frac{\vec{a}_j \times \vec{a}_k}{a_i a_j a_k} \quad (4.7)$$

tais que

$$\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = \delta_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{se } i \neq j \\ 1 & \text{se } i = j \end{cases} \quad (4.8)$$

Os três pontos a_i/h_i sobre o vetor base \vec{a}_i definem um plano cristalográfico da rede direta, mostrado na figura 4.3b. Cada ponto descrito por \vec{h} representa um plano cristalográfico, que intercepta os eixos cristalográficos em $1/h$, $1/k$ e $1/l$.

O fenômeno de difração ocorre quando o espaçamento entre obstáculos for da ordem de comprimentos de onda da luz incidente. Em uma estrutura cristalina os átomos nela contidos agem como centros de espalhamento dos raios X incidentes. Suponhamos um feixe de raios X incidindo sobre dois átomos periodicamente espaçados como indicado na figura 4.4.

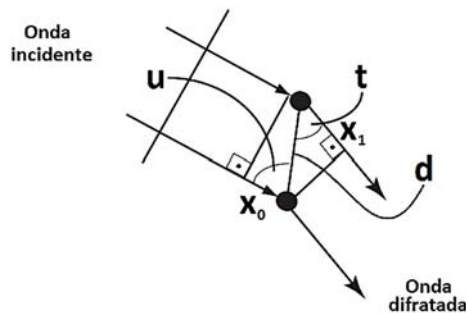


Figura 4.4 – Diferença de caminho ótico entre ondas espalhadas por átomos vizinhos.

Notamos que a diferença de caminho ótico entre as ondas espalhadas e incidentes é

$$\Delta x = d[\cos(t) - \cos(u)] \quad (4.9)$$

que implica numa diferença de fase ($\Delta\phi = 2\pi/\lambda \Delta x$), onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente. Teremos interferência construtiva apenas quando a diferença de caminho for um múltiplo inteiro de 2π . Portanto encontraremos máximos de intensidade quando

$$d[\cos(t) - \cos(u)] = n\lambda \quad (4.10)$$

Tomando a direção da onda incidente pelo vetor unitário \vec{S}_0 e a direção da onda espalhada pelo vetor unitário \vec{S} , em acordo com a figura 4.5, a diferença de caminho poderá ser escrita como

$$\vec{d} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0) = n\lambda \quad (4.11)$$

Em outras palavras, encontraremos as direções de interferência construtiva quando um plano cristalográfico “refletir” o feixe incidente. É por isto que cristalógrafos se referem à intensidade difratada como uma reflexão.

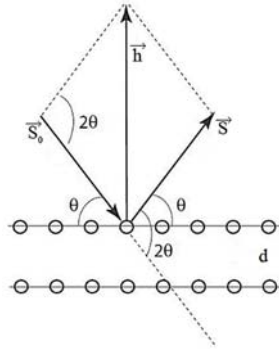


Figura 4.5 – Equivalência entre a lei de Bragg e as condições de Laue.

A equação 4.11, conhecida como condições de Laue, é equivalente à lei de Bragg

$$2d\text{sen}\theta = n\lambda \quad (4.12)$$

pois

$$|d \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0)| = (2d\text{sen}\theta) \quad (4.13)$$

Uma formulação geométrica da lei de Bragg que decorre da definição do espaço recíproco e uma esfera de raio $1/\lambda$ no espaço direto, é conhecida como interpretação de Ewald. Para ilustrá-la considere a origem da célula unitária no ponto A. Como indicado na figura 4.6, os planos cristalográficos com distância interplanar d , encontram-se em condição de difração; o vetor correspondente no espaço recíproco \vec{h} também é mostrado.

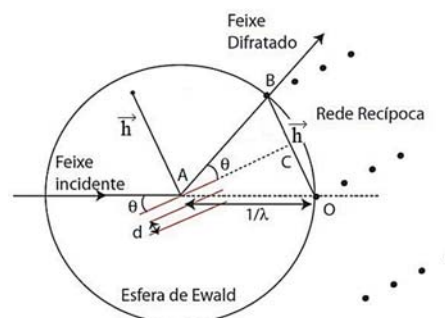


Figura 4.6 – Esfera de Ewald.

Como a lei de Bragg é satisfeita, poderemos mostrar a relação entre o vetor \vec{h} e a distância interplanar d . Do triângulo AOC

$$|OC| = \frac{\text{sen}\theta}{\lambda} = \frac{1}{2}|\vec{h}| \quad (4.14)$$

Comparando com a lei de Bragg (equação 4.12), devemos ter

$$d = \frac{1}{|\vec{h}|} \quad (4.15)$$

Então, procurar condições que satisfaçam a lei de Bragg, é equivalente a dizer que interferências construtivas serão observadas apenas quando um ponto do espaço recíproco interceptar a esfera de Ewald (ponto B na figura 4.6). No caso de um cristal tridimensional, forma-se o padrão de difração por monocristais que consiste de intensidades discretas que devem estar relacionadas com planos cristalográficos (Graef e McHenry, 2007; IUCr(B), 2001).

Observa-se experimentalmente que raios X são espalhados por monocristais em direções discretas \vec{h} , e que a radiação interage com a densidade eletrônica $\rho(r)$ do material cristalino. De acordo com Luger (2014), podemos utilizar o conceito de fator de estrutura $F(h)$, a capacidade da célula unitária espalhar raios X na direção \vec{h} , como a transformada de Fourier da densidade eletrônica

$$F(h) = \int_V \rho(r) e^{2\pi i h r} dV \quad (4.16)$$

$$\rho(r) = \int_{V^*} F(h) e^{-2\pi i h r} dV^* \quad (4.17)$$

Onde r e h são vetores descritos pelas equações 4.5 e 4.6, respectivamente.

Na prática, \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} e \vec{a}^* , \vec{b}^* , \vec{c}^* não são escolhidos arbitrariamente e terão que estar de acordo com as condições de um dos sete sistemas cristalinos. Devido à sua periodicidade tridimensional, $\rho(r)$ é considerada apenas em uma célula unitária, sendo explicitada em termos de densidade de elétrons dos átomos contribuintes.

Considerando (1) ρ_j a densidade de elétrons referida ao centro atômico do j -ésimo átomo da célula unitária, e (2) que a distribuição da densidade eletrônica de um átomo é aproximadamente esférica, podemos reescrever a equação 4.16 como

$$F(h) = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i h r_j} \quad (4.18)$$

onde $F(h)$ é a transformada de Fourier da célula unitária e N o número de átomos na célula unitária. O fator de espalhamento atômico f_j é calculado em IUCr(C) (2004) para todos os elementos e um grande número de íons elementares e implementados nos softwares utilizados na DRXM.

O fator de estrutura assim definido é válido somente para átomos em repouso. No cristal, os átomos sempre executam vibrações térmicas em torno de sua posição de equilíbrio, assim uma correção deve ser aplicada. Fazendo uso do fator vibração térmica no fator de espalhamento atômico, temos

$$f_T = f e^{-\frac{B \sin^2 \theta}{\lambda^2}} \quad (4.19)$$

onde B (fator de Debye-Waller) está relacionado com a amplitude de vibração térmica isotrópica por

$$B = 8\pi^2 U = 8\pi^2 \bar{u}^2 \quad (4.20)$$

sendo \bar{u} a amplitude média da vibração atômica.

A descrição do movimento térmico por um único parâmetro U está baseado na vibração isotrópica do átomo, que considera o movimento atômico igual em todas as direções e o volume que descreve a densidade de probabilidade sendo uma esfera (figura 4.7). Da equação 4.14, temos que

$$|h|^2 = \frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (4.21)$$

portanto, o fator de temperatura isotrópico vale

$$T_{iso} = \frac{B|h|^2}{4} \quad (4.22)$$

A densidade de probabilidade descrita como fator de temperatura anisotrópico, utilizando os componentes do tensor B_{ij} , sendo $i, j = 1 \dots 3$, é definida

$$T_{ani} = \frac{B_{ij}|h|^2}{4} = \langle h|B|h \rangle \quad (4.23)$$

Em termos de $U_{ij} = \frac{B_{ij}}{8\pi^2}$, o fator de temperatura anisotrópico, frequentemente utilizado passa a ser

$$T_{ani} = 2\pi^2 U_{ij} |h|^2 = 2\pi^2 \langle h|U|h \rangle \quad (4.24)$$

O volume que representa a densidade de probabilidade será, neste caso, um elipsoide contendo a média das densidades eletrônicas atômicas na célula unitária, com U_{ij} ($i = j$) expressando as amplitudes médias quadráticas de vibração e U_{ij} ($i \neq j$) representando a orientação do elipsoide (Figura 4.7) segundo os eixos cristalográficos. Esse conceito garante um determinado nível de probabilidade para encontrar um átomo no volume dado. Na maioria das representações a probabilidade de 50% é escolhida.

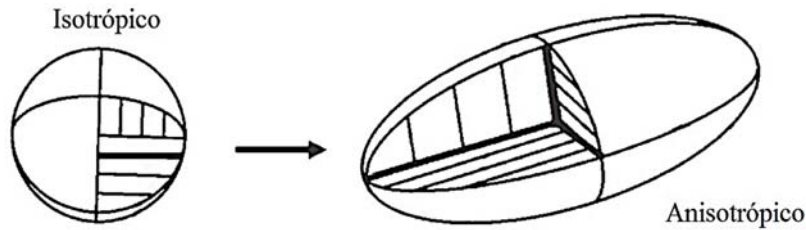


Figura 4.7 – Descrição do comportamento vibracional atômico isotrópico e anisotrópico.

Com a introdução dos fatores de temperatura, o fator de estrutura será escrito como

$$F(h) = \sum_{j=1}^N f_j e^{-T_j} e^{2\pi i h r_j} \quad (4.25)$$

com T_j sendo a equação 4.22 para o modelo isotrópico (por exemplo para átomos de hidrogênio) ou 4.23, anisotrópico (para átomos pesados).

Para reduzir a lista dos seis parâmetros térmicos anisotrópicos tornou-se comum usar o chamado fator de temperatura isotrópico equivalente U_{eq}

$$U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11}a^2a^{*2} + U_{22}b^2b^{*2} + U_{33}c^2c^{*2} + 2U_{12}aba^*b^* \cos\gamma + 2U_{13}aca^*c^* \cos\beta + 2U_{23}bcb^*c^* \cos\alpha) \quad (4.26)$$

As propriedades de simetria do Fator de estrutura dependem da simetria do cristal e também da definição da densidade eletrônica. Uma vez que $F(h)$ depende apenas do $|\vec{h}|$ verifica-se que

$$I(h) \sim F(h)F^*(h) \quad (4.27)$$

Esta propriedade define que a difração de raios X medida seja sempre centrossimétrica e é chamada lei de Friedel. Esta lei justifica a classificação dos 32 grupos de ponto cristalográficos em apenas 11 grupos de Laue geometricamente distinguíveis. Imediatamente o número de reflexões independentes é reduzido pela metade na esfera limitante no caso assimétrico geral constituindo a chamada unidade assimétrica de reflexões.

Através da análise das intensidades medidas em alguns sistemas cristalinos, observam-se conjuntos especiais de reflexões sistematicamente ausentes. Pode-se associá-los a operações de simetria, tais como centragem ou plano de deslizamento ou eixos helicoidais. Por exemplo, um centro C implica em $I(hkl) = 0$ se $h+k = \text{impar}$; um plano de deslizamento c perpendicular a \vec{b} implica em $I(h0l) = 0$ se $l = \text{impar}$; e um eixo helicoidal 2_1 paralelo a \vec{b} implica em $I(0k0) = 0$ se $k = \text{impar}$.

Portanto através das ausências sistemáticas observadas no padrão de difração, podemos estabelecer o sistema cristalino da amostra bem como classificá-lo dentro de um conjunto de grupos de espaço possíveis (IUCr(A), 2005; IUCr(A1), 2004).

O procedimento para determinação do grupo espacial é realizado de forma automática por softwares de operação do difratômetro e seguem a sequência: (1) Seleção de vetores na célula unitária coerentes com a intensidades observadas. (2) Verificação da equivalência entre parâmetros de rede e ângulos entre eles, determinando assim o sistema cristalino. (3) Determinação da classe de Laue através da simetria das intensidades. (4) Determinação das extinções sistemáticas, caso houver. (5) Cálculo do volume da célula e de sua densidade. (6)

Compatibilidade dos resultados com as propriedades de um dos 230 grupos espaciais (Luger, 2014).

As amostras enviadas para realizar experimentos de DRXM foram separadas e identificadas de acordo com a tabela 4.2. Estas foram escolhidas com o menor tamanho possível e com faces bem definidas. Esse conjunto de pequenos cristais foram lapidados até que tomassem uma forma esférica e dissolvidos em gota até atingirem um raio aproximado entre 200 e 500 μm .

O equipamento de DRXM utilizado foi o modelo Oxford Diffraction Gemini A Ultra para estudos estruturais de monocristais, disponível no Laboratório de Cristalografia da UFMG (LabCri), junto ao departamento de Física, dotado com detector CCD, acessórios para estudos em altas e baixas temperaturas e altas pressões. Manual de instruções: Agilent (2011).

A coleta e redução dos dados foi realizada utilizando o software CrysAlis^{Pro} (Manual de instruções: Agilent, 2013), para resolver e refinar a estrutura foi utilizado o software WinGX - Version 2014.1, um sistema integrado utilizado em Windows para solução, refinamento e análise de dados de difração de raios X em monocristais (Manual de instruções: Farrugia, 1999); em conjunto com o pacote SHELX para Windows (Manual de instruções: Sheldrick, 2008) e como software de design gráfico para a estrutura foi utilizado o Diamond Version 4.0.1 – Demonstration Version (Manual de instruções: Brandenburg, 2014) e Mercury Version 3.5.1 free (Manual de instruções: CCDC, 2014).

5 - Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos com o crescimento dos cristais e as análises de ICP-OES, espectroscopia Raman e DRXM nas amostras de cristais da família do sal de Tutton, conforme indicado na tabela 4.2. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

5.1 – Crescimento de cristais

O processo de crescimento gerou monocristais com boa morfologia e elevada pureza, como pode ser observado na figura 5.1. A adsorção de impurezas torna-se insignificante desde que haja rigor científico em sua preparação, que foi o caso deste trabalho. O tamanho das amostras cristalinas é garantido pela variável tempo de crescimento, podendo ser desde microns a escalas de centímetros.

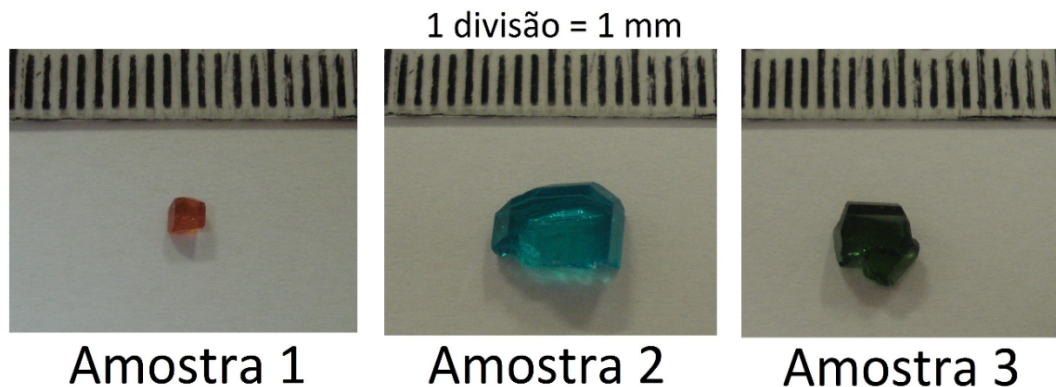


Figura 5.1 – Fotografias dos cristais crescidos.

A formação dos núcleos é o estágio inicial da cristalização, sendo possível apenas quando vencidas as barreiras de energia cinética para a aglomeração de moléculas (condições de supersaturação), em acordo com Frey (1991). A evaporação do solvente à temperatura constante de 40°C aumenta a supersaturação tornando a nucleação mais rápida, formando quantidade suficiente de núcleos menores para a cristalização.

No processo isotérmico, a nucleação, que é efetuada através de um processo onde existe troca contínua do calor latente de solidificação entre o núcleo e a solução, é descrita em Andreetta (1999) pela teoria de nucleação homogênea

$$\Delta G_{max} = \frac{4}{27} \beta \frac{\gamma^3 M^2}{\rho^2 R^2 T^2 [\ln(1+\sigma)]^2} \quad (5.1)$$

Na equação 5.1 ΔG é a energia livre do sistema, β é um fator de correção geométrica, γ é tensão superficial, M é o peso molecular do soluto, ρ é a densidade do soluto e σ é a supersaturação relativa. A taxa de formação do núcleo pode ser escrita como

$$I = Ke^{-\frac{\Delta G_{max}}{kT}} \quad (5.2)$$

onde K é uma constante e k é a constante do Boltzmann, predizendo uma forte dependência de I com a supersaturação e a temperatura.

Vencida a etapa de nucleação, o cristal passa para a fase de crescimento. O decorrer desta fase se dá como uma ordenação sucessiva e periódica de átomos ou moléculas em uma estrutura padrão, produzindo a repetição de uma célula unitária. Este processo ocorre segundo a teoria de formação de *kinks*, descrita em Aidar (2012), que usa a difusão como mecanismo principal. São formados campos de difusão, que por sua vez formam superfícies que crescem devido à presença de camadas associadas com os defeitos do cristal e, em particular, às discordâncias em hélice, descritas em Andreeta (1999). Micrografias exibidas na figura 5.2 mostrando as superfícies das amostras comprovam o modelo de crescimento discutido.

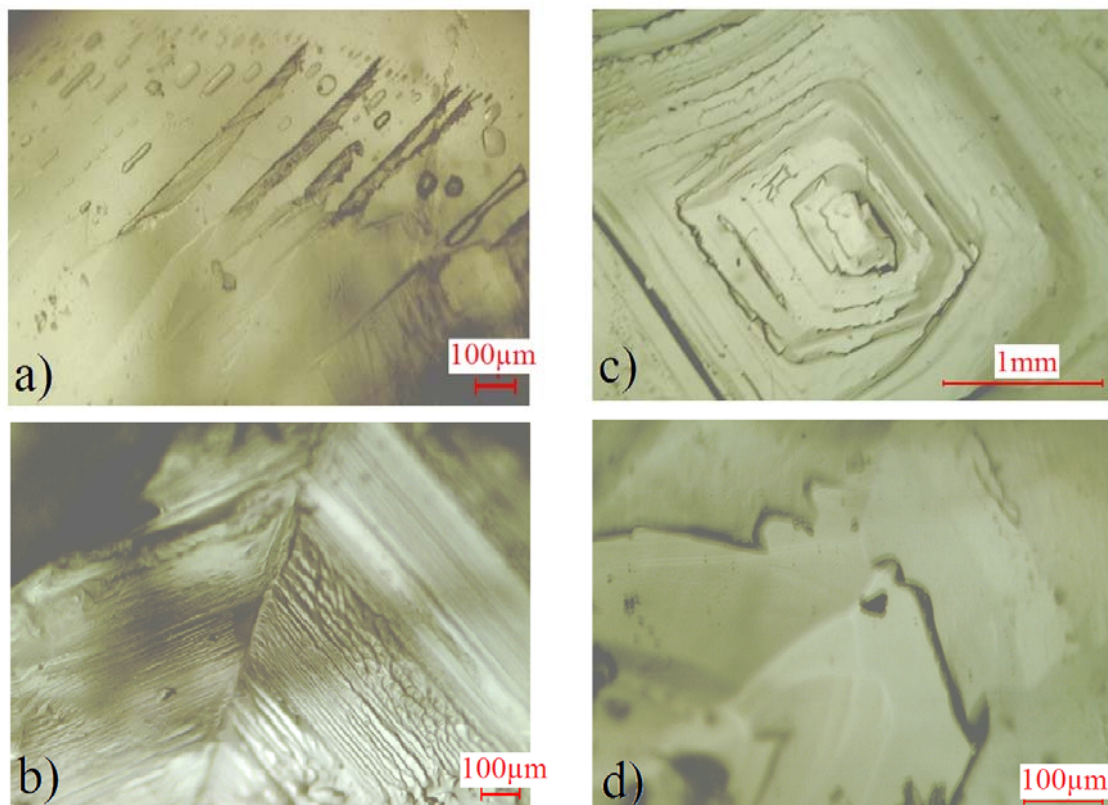


Figura 5.2 – Micrografia com aumento a) 80x, b) 80x, c) 40x e d) 200x do sal misto de Co-Ni.

A figura 5.2a mostra inclusões líquidas presentes nos cristais provenientes de volumes onde não foram indexadas unidades de crescimento que formam os campos de difusão e ficaram preenchidos pela solução. Na figura 5.2b observamos o mecanismo de crescimento bidimensional conhecido como formação de *kinks* (Aidar, 2012). Notamos na figura 5.2c o mecanismo de crescimento tridimensional, a formação de camadas de crescimento. Defeitos superficiais como irregularidades e buracos são mostrados na figura 5.2d.

5.2 – Análise de ICP-OES

O resultado da análise de ICP-OES fornece informações diretas da concentração dos elementos de forma quantitativa e estão dispostos na tabela 5.1, juntamente com os valores teóricos calculados em Lide (2009) para comparação com os resultados experimentais observados das linhas analíticas que melhor se adequaram ao modelo.

Tabela 5.1 – Quantificação utilizando ICP-OES.

Elementos	Co		Ni		S	
Linha analítica (nm)	239		217		182	
Unidade	mg/kg					
Amostra 1	149111 ^a	158335 ^b	0 ^a	<LD	162271 ^a	147345 ^b
Amostra 2	0 ^a	<LD	148594 ^a	153698 ^b	162363 ^a	143284 ^b
Amostra 3	74578 ^a	46188 ^b	74274 ^a	111191 ^b	162310 ^a	147262 ^b
Limite de detecção (LD)	-	1	-	2	-	4

^a Valores teóricos, ^b Valores experimentais.

Analisando as quantidades dos elementos químicos obtidos pelo método ICP-OES, mostrado na tabela 5.1, o elemento S mostra valores experimentais observados com boa aproximação aos valores teóricos nas amostras puras e mistas. Com relação aos elementos Co e Ni, podemos observar que nos sais puros as quantidades observadas estão de acordo com o valor teórico. No sal misto, porém, podemos observar no resultado experimental que as quantidades de Co são menores e as de Ni são maiores que o previsto no modelo teórico. Isto indica que as concentrações desses metais do cristal diferem dos valores estequiométricos utilizados para a síntese. Neste sentido devemos relacionar essas quantidades de massa as quantidades molares, e comparar este resultado com outras técnicas experimentais, o que será apresentado na seção 5.5.

Durante o crescimento dos cristais por solução, o complexo octaédrico não é desfeito, portanto este participa na sua forma coordenada no processo. O Co e o Ni têm número atômico (Z) 27 e 28, e configuração eletrônica d^7 e d^8 , respectivamente; as distorções do orbital d afetam seus raios iônicos (Cotton *et al.*, 1993). Isto leva a um raio iônico do Co maior (0,75) que o do Ni (0,69) e a um número de coordenação equivalente a de um sítio octaédrico. O raio atômico segue o mesmo raciocínio do raio iônico, mas este é fortemente afetado pela eletronegatividade de cada elemento, que vale 1,88 para o Co e 1,91 para o Ni (Shannon, 1976; Lide, 2009).

A discussão dos parâmetros químicos dos elementos Co e Ni revelam a presença de distorções nos complexos octaédricos devido ao efeito de Jahn-Teller (Cotton *et al.*, 1993). Assim com base nos mecanismos de crescimento citados na seção 5.1 temos as seguintes possíveis situações durante o crescimento do cristal misto: (i) o octaedro do Ni na solução sendo incorporado à rede nas vizinhanças do octaedro de Co; (ii) o caso recíproco; (iii) o octaedro do Ni na solução sendo incorporado à rede nas vizinhanças do octaedro de Ni; e (iv) o octaedro do Co na solução sendo incorporado à rede nas vizinhanças do octaedro de Co.

O caso (ii) exige energia de ligação maior que os outros casos, portanto é mais raro de acontecer, assim os outros casos ocorrem com mais frequência, levando em consideração que a afinidade eletrônica do Ni é maior que a do Co, 1,156eV e 0,662eV, respectivamente. Este fato pode contribuir para desvios da concentração de Co e Ni em relação à calculada, que foi observado na tabela 5.1.

Os modelos termodinâmicos descrevem o processo de crescimento como um sistema binário ilustrado na figura 5.3, pois é sempre possível obter uma única fase sólida em todo o intervalo de concentração, permitindo que se obtenham monocristais mistos, isto é, $Co_{(1-x)}Ni_x$ para $0 \leq x \leq 1$. Esse fato implica que os compostos devem possuir a mesma estrutura cristalina (Andreeta, 1999).

Na temperatura de 70 °C temos a solução na fase líquida. À medida que a temperatura diminui, começa a nuclear os primeiros cristais na solução, nessa região encontramos sólido e líquido coexistindo na solução. Por se tratar de um processo real, as concentrações são deslocadas conforme a região de metaestabilidade, até que os cristais se formem e reste sólidos com desvios em suas concentrações.

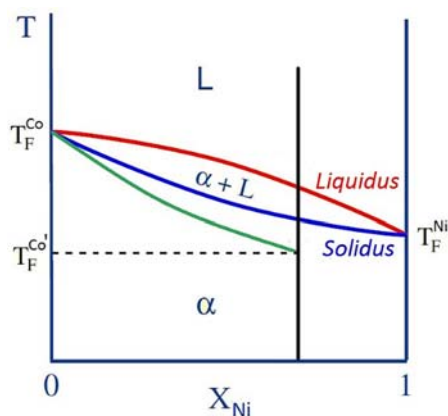


Figura 5.3 – Diagrama de fases temperatura (T) em função da concentração (X) isomorfo qualitativo proposto para ilustrar a condição de metaestabilidade (linha Solidus verde).

A atração Co-Ni é mais forte que a atração Co-Co (ou Ni-Ni), assim o componente Ni tem maior tendência de ser incorporado pelo cristal e há um desvio negativo em relação à variação linear. Nestas condições o sólido deve se homogeneizar através dos mecanismos de difusão formadores de kinks para dar origem à solução sólida. Assim ocorre o desvio do equilíbrio (deslocamento da linha solidus) fazendo com que o sistema assumira condições metaestáveis.

No desvio negativo da linha *solidus* não há tendência de separação de fases. Em baixas temperaturas, quando a energia térmica dos átomos se torna menor, há uma tendência a aleatoriedade na distribuição dos átomos.

Os valores experimentais da tabela 5.1 revelam uma quantidade de $Co = 30\%$ e $Ni = 70\%$. O crescimento de cristais pelo método de evaporação isotérmica da solução em água dá origem a cristais constituídos de uma solução regular (resfriamento fora do equilíbrio) que favorece íons $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$.

Quando levamos em consideração as quantidades de Ni e Co somados, os valores experimentais se aproximam ao modelo teórico. Assim, daqui por diante, ajustaremos o modelo dos cristais mistos para $(NH_4)_2Co_{0,3}Ni_{0,7}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, refletindo no formato do complexo octaédrico.

5.3 – Espectroscopia Raman

Os espectros Raman apresentam a forma geral mostrada na figura 5.4.

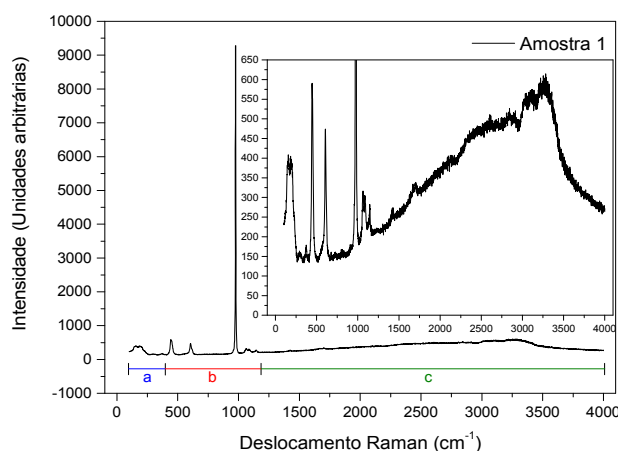


Figura 5.4 – Espectro Raman da amostra 1. O quadro interno destaca o espectro com um corte na intensidade.

A característica geral do espectro Raman entre 50 e 4000cm^{-1} pode ser assim dividida: (a) região de baixos números de onda entre 50cm^{-1} e, aproximadamente, 400cm^{-1} ; região intermediária (b) entre 400cm^{-1} e, aproximadamente, 1300cm^{-1} ; região de altos números de onda (c) a partir de 1300cm^{-1} .

Na região (a) pode-se perceber um agregado de bandas superpostas que estão associadas ao complexo octaédrico, a vibrações associadas aos modos externos de SO_4^{2-} , NH_4^+ e H_2O ; a vibrações associadas aos modos de translação de SO_4^{2-} , NH_4^+ e do complexo octaédrico; e as vibrações com contribuição dos grupos SO_4^{2-} , NH_4^+ e $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (Barashkov *et al.*, 2000).

Na região intermediária (b) sobressaem as quatro bandas de SO_4^{2-} e algumas bandas de baixa intensidade que podem estar associados a modos externos de H_2O (Marinova *et al.*, 2009; Marinova *et al.*, 2010).

Finalmente, na região de altos números de onda (c) percebe-se a presença de diversas bandas fracas entre 1300cm^{-1} e 2700cm^{-1} , além de um aglomerado de bandas entre 2700cm^{-1} e 4000cm^{-1} que correspondem, principalmente, às bandas de NH_4^+ e H_2O (Dong *et al.*, 2007).

A seguir será apresentada uma análise realizada por comparação entre os espectros das amostras, como pode ser observado na figura 5.5. Como se pode notar, mediante análise preliminar, têm-se pequenas diferenças entre os espectros Raman das amostras. No entanto para uma análise mais detalhada, esses espectros serão analisados separadamente, a fim de

investigar uma possível modificação das amostras em função da composição e a primeira região que será detalhada é a correspondente ao SO_4^{2-} .

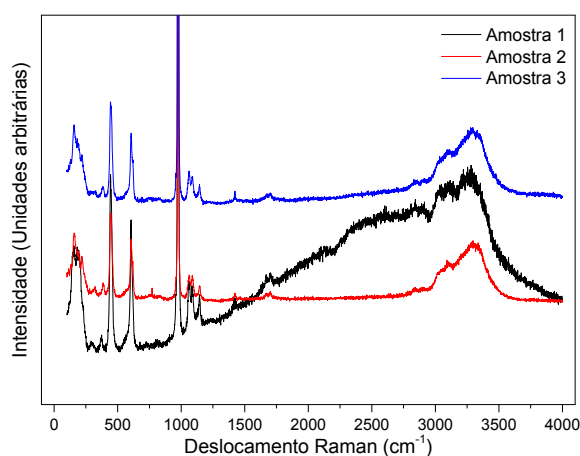


Figura 5.5 – Espectro Raman das amostras 1, 2 e 3.

Observando os gráficos mostrados na figura 5.6, têm-se os espectros Raman somente para a região intermediária onde se localiza os modos vibracionais do SO_4^{2-} . Analisando esses espectros, pode-se notar que essa região não sofreu modificações relevantes, mesmo assim foi feito uma análise detalhada das quatro regiões de número de onda do SO_4^{2-} , a fim de comprovar as observações feitas anteriormente.

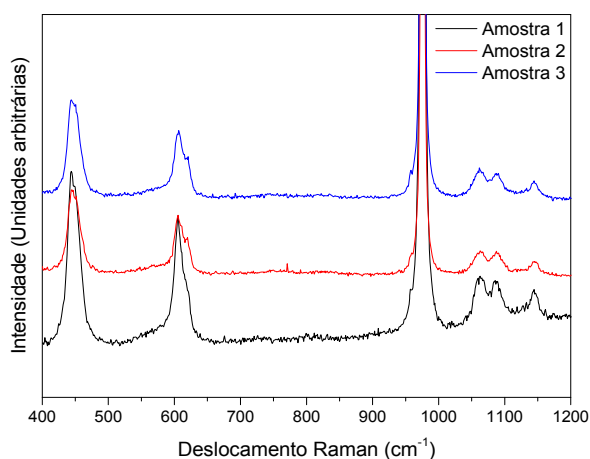


Figura 5.6 – Espectro Raman para a região do SO_4^{2-} .

Na figura 5.7 estão representados os espectros Raman nas regiões dos modos vibracionais $\nu_1(A_1)$, $\nu_2(E)$, $\nu_3(F_2)$ e $\nu_4(F_2)$. Não foram observadas mudanças nos números de onda dos modos vibracionais, somente suas intensidades são diferentes.

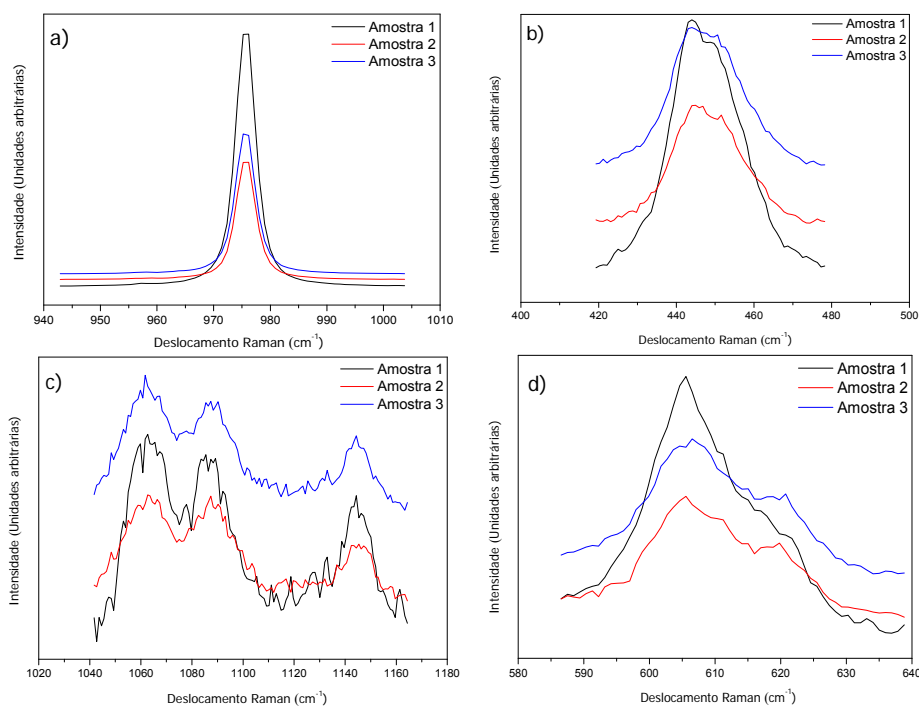


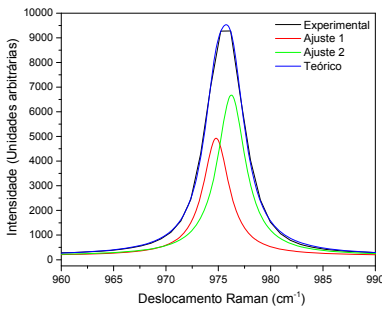
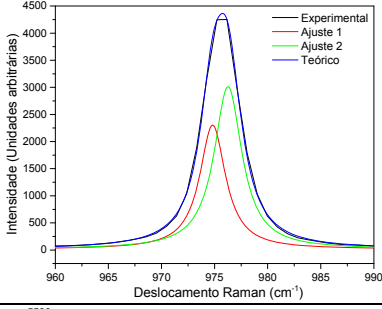
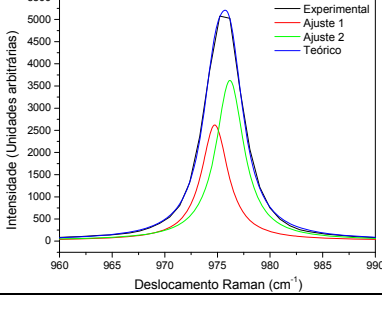
Figura 5.7 – Espectro Raman das regiões a) $\nu_1(A_1)$; b) $\nu_2(E)$; c) $\nu_3(F_2)$; e d) $\nu_4(F_2)$ do SO_4^{2-} .

A seguir será apresentada uma análise quantitativa a partir do tratamento teórico dos espectros em que se buscou reproduzir cada um com o número de linhas compatíveis com a análise de teoria de grupo com a forma mais adequada. Para $\nu_1(A_1)$, duas linhas; $\nu_2(E)$, quatro linhas; $\nu_3(F_2)$, seis linhas; e $\nu_4(F_2)$, seis linhas (Gupta *et al.*, 1984).

O tratamento teórico é um ajuste chamado de deconvolução, sendo um procedimento matemático onde o espectro é resolvido em bandas individuais. Na maioria das vezes podemos selecionar diferentes tipos de curvas que correspondem à forma da banda do espectro Raman (Vandenabeele, 2013). Uma algoritmo de convergência é o processo usado para resolver essas bandas num ajuste computacional (Bradley, 2007).

O primeiro ajuste foi feito para o modo vibracional $\nu_1(A_1)$, e pode ser observado e comparado através da tabela 5.2, mostrando a reprodução do espectro experimental com duas Lorentzianas juntamente com suas informações quantitativas e o parâmetro estatístico RMS residual (fornece a qualidade do ajuste).

Tabela 5.2 – Parâmetros do ajuste na região ν_1 (A_1) do SO_4^{2-} .

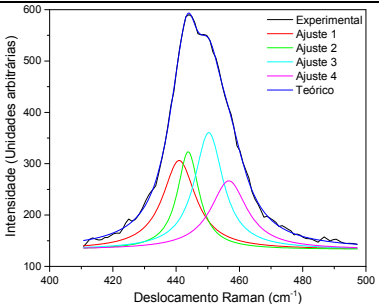
Amostra	1	
Ajuste 1	974	
Ajuste 2	976	
Média	975	
Dong <i>et al.</i> (2007)	975	
R^2	0,9996	
Amostra	2	
Ajuste 1	974	
Ajuste 2	976	
Média	975	
Dong <i>et al.</i> (2007)	975	
R^2	0,9996	
Amostra	3	
Ajuste 1	974	
Ajuste 2	976	
Média	975	
Dong <i>et al.</i> (2007)	975	
R^2	0,9996	

Pode-se perceber que a média dos valores dos ajustes é igual ao valor reportado por Dong *et al.* (2007) para a molécula em um sólido. Essa vibração continua apresentando uma única banda, sugerindo que estes modos vibracionais permanecem degenerados, mesmo com as mudanças de composição. Assim pode ser afirmado que este modo vibracional não é sensível a variações de concentração.

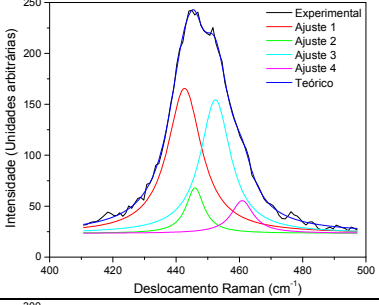
O segundo ajuste com quatro Lorentzianas foi aplicado à parte do espectro correspondente ao modo vibracional $\nu_2(E)$, e pode ser observado e comparado através da tabela 5.3, juntamente com suas informações quantitativas e o parâmetro estatístico RMS residual (fornece a qualidade do ajuste).

Tabela 5.3 – Parâmetros do ajuste na região ν_2 (E) do SO_4^{2-} .

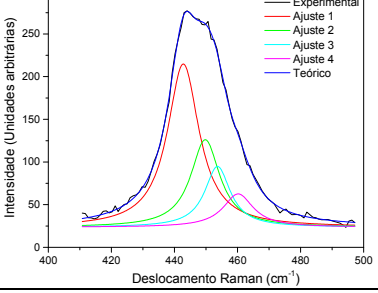
Amostra	1	
Ajuste 1	440	
Ajuste 2	443	
Ajuste 3	450	
Ajuste 4	456	
Média	447	
Dong <i>et al.</i> (2007)	451	
R^2	0,999	



Amostra	2	
Ajuste 1	442	
Ajuste 2	445	
Ajuste 3	452	
Ajuste 4	460	
Média	450	
Dong <i>et al.</i> (2007)	451	
R^2	0,998	



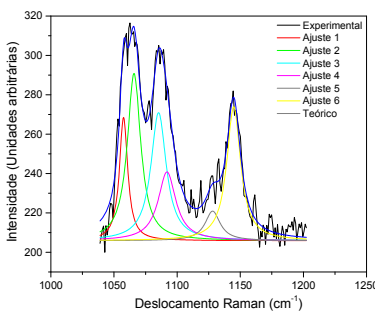
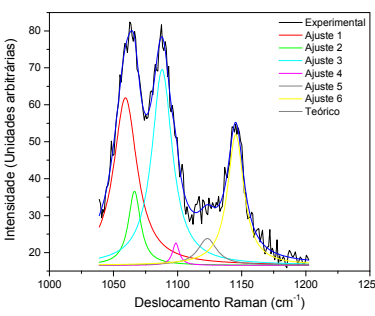
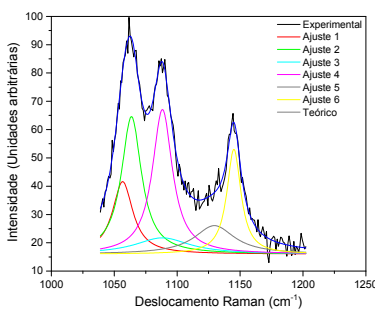
Amostra	3	
Ajuste 1	442	
Ajuste 2	449	
Ajuste 3	453	
Ajuste 4	460	
Média	451	
Dong <i>et al.</i> (2007)	451	
R^2	0,999	



Pode-se perceber que os valores médios obtidos no ajuste são praticamente iguais ao número de onda reportado por Dong *et al.* (2007), para a molécula em um sólido. Assim este modo vibracional apresenta uma leve alteração, sem que cause a perda de sua degenerescência, correlacionada às mudanças de composição, e continua apresentando basicamente duas bandas.

Em terceiro lugar trabalhou-se com a região do espectro correspondente ao modo vibracional $\nu_3(F_2)$, que pode ser observado e comparado através da tabela 5.4, mostrando o ajuste com seis Lorentzianas juntamente com suas informações quantitativas e o parâmetro estatístico RMS residual (fornece a qualidade do ajuste).

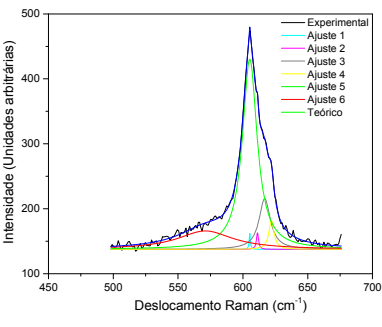
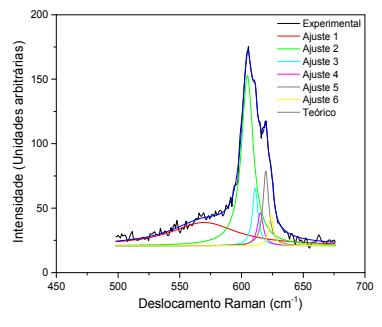
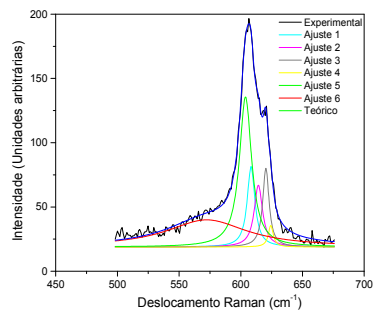
Tabela 5.4 – Parâmetros do ajuste na região ν_3 (F_2) do SO_4^{2-} .

Amostra	1	
Ajuste 1	1057	
Ajuste 2	1065	
Ajuste 3	1085	
Ajuste 4	1091	
Ajuste 5	1128	
Ajuste 6	1144	
Média	1095	
Dong <i>et al.</i> (2007)	1104	
R^2	0,968	
Amostra	2	
Ajuste 1	1059	
Ajuste 2	1066	
Ajuste 3	1087	
Ajuste 4	1098	
Ajuste 5	1123	
Ajuste 6	1145	
Média	1096	
Dong <i>et al.</i> (2007)	1104	
R^2	0,986	
Amostra	3	
Ajuste 1	1056	
Ajuste 2	1063	
Ajuste 3	1088	
Ajuste 4	1088	
Ajuste 5	1129	
Ajuste 6	1145	
Média	1095	
Dong <i>et al.</i> (2007)	1104	
R^2	0,987	

A média dos valores obtidos no ajuste estão 9cm^{-1} abaixo do número de onda reportado por Dong *et al.* (2007), para a molécula em solução. As moléculas em um sólido sofrem interações com sua vizinhança, fazendo com que estas apresentem modificações em suas vibrações, assim como observado neste caso. Assim este modo vibracional mantém sua degenerescência, continua apresentando três bandas e não é influenciado por mudanças de composição.

O quarto ajuste foi feito para o modo vibracional $\nu_4(F_2)$, e pode ser observado e comparado entre as amostras através da tabela 5.5, mostrando o ajuste com seis Lorentzianas juntamente com suas informações quantitativas e o parâmetro estatístico RMS residual (fornece a qualidade do ajuste).

Tabela 5.5 – Parâmetros do ajuste na região ν_4 (F_2) do SO_4^{2-} .

Amostra	1	
Ajuste 1	571	
Ajuste 2	605	
Ajuste 3	605	
Ajuste 4	611	
Ajuste 5	616	
Ajuste 6	622	
Média	605	
Dong <i>et al.</i> (2007)	612	
R^2	0,997	
Amostra	2	
Ajuste 1	569	
Ajuste 2	604	
Ajuste 3	611	
Ajuste 4	615	
Ajuste 5	619	
Ajuste 6	624	
Média	607	
Dong <i>et al.</i> (2007)	612	
R^2	0,994	
Amostra	3	
Ajuste 1	572	
Ajuste 2	603	
Ajuste 3	608	
Ajuste 4	614	
Ajuste 5	620	
Ajuste 6	624	
Média	607	
Dong <i>et al.</i> (2007)	612	
R^2	0,995	

Pode-se perceber que os valores médios obtidos no ajuste estão 7cm^{-1} abaixo do número de onda reportado por Dong *et al.* (2007), para a molécula em um sólido. Este modo vibracional deveria apresentar três bandas, mas sua degenerescência resulta em apenas duas e pode estar deslocando suas bandas para a esquerda. Mesmo assim observamos que estes modos não são significativamente influenciados por mudanças de composição.

Cada modo vibracional tem simetrias diferentes, conforme a figura 5.8 (Nakamoto, 1986), que se desdobram em duas espécies para $\nu_1(A_1)$, em quatro espécies para $\nu_2(E)$, em seis espécies para $\nu_3(F_2)$ e $\nu_4(F_2)$ no grupo de ponto C_{2h} , em acordo com Gupta *et al.* (1984); justificando o ajuste realizado.

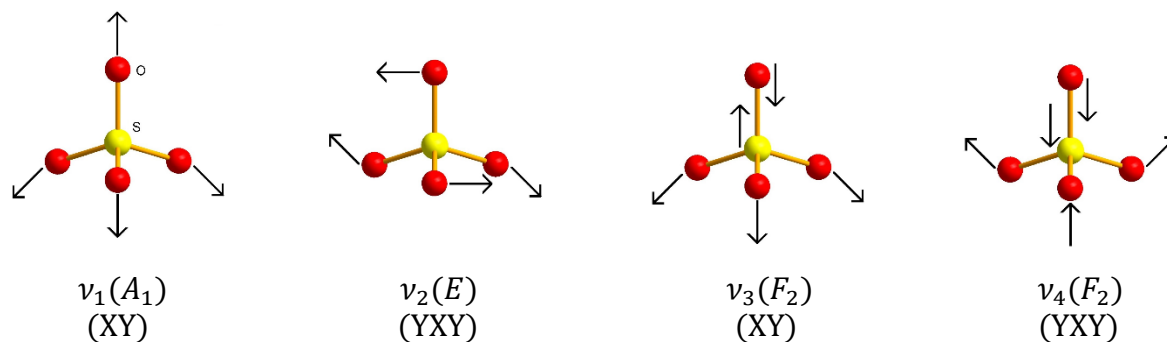


Figura 5.8 – Modos vibracionais do SO_4^{2-} .

$\nu_1(A_1)$ é identificado como o modo vibracional de estiramento (alongamento) simétrico, ou seja, ambos os lados se movem simetricamente; $\nu_2(E)$ é identificado como o modo vibracional duplamente degenerado no plano da vibração de flexão, ou seja, existem duas vibrações equivalentes que são perpendiculares entre si e fazem um dobramento elástico; $\nu_3(F_2)$ é identificado como o modo vibracional triplamente degenerado na vibração de estiramento assimétrico, ou seja, existem três vibrações equivalentes que são perpendiculares entre si e fazem um estiramento assimétrico; e $\nu_4(F_2)$ é identificado como o modo vibracional triplamente degenerado para fora do plano da vibração de flexão (Frost *et al.*, 2011).

De acordo com Marinova *et al.* (2010), a banda correspondente a $\nu_1(A_1)$ é única, $\nu_2(E)$ é dupla, $\nu_3(F_2)$ e $\nu_4(F_2)$ são triplas. Essa descrição está de acordo com os resultados encontrados, mas não ocorreu modificações nas bandas dos sais puros quando comparados com o espectro do sal misto.

Os números de onda dos modos vibracionais do SO_4^{2-} na estrutura do sal de Tutton estão de acordo com as previsões da teoria de grupo, confirmando que a molécula vibra como se estivesse livre na estrutura, e com simetria descrita pelo grupo de ponto T_d . Ou seja, o SO_4^{2-} está presente na estrutura do sal com a forma geométrica de um tetraedro cujos modos vibracionais não são sensíveis a mudanças de composição na solução sólida.

Agora será analisado o espectro Raman na região de alto número de onda (1200 a 4000 cm^{-1}) correspondente ao NH_4^+ e H_2O . Observando os espectros mostrados na figura 5.9, nota-se diferenças sutis entre eles. No entanto para uma análise mais detalhada, estes serão divididos em regiões de interesse.

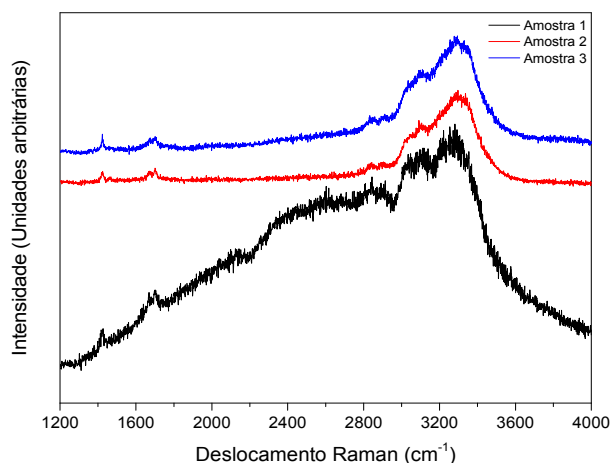


Figura 5.9 – Espectro Raman para a região do NH_4^+ e H_2O .

Na figura 5.10 estão representados os espectros Raman nas regiões dos modos $\nu_2(E)$ e $\nu_4(F_2)$ do NH_4^+ e $\nu_1(A_1)$ e $\nu_3(F_2)$ do NH_4^+ que estão em um aglomerado com $\nu_1(A_1)$ e $\nu_3(B_2)$ do H_2O . No espectro não é possível associar bandas $\nu_2(A_1)$ do H_2O , esperadas em 1595cm^{-1} . Fazendo uma pré-análise desses espectros pode-se notar que realmente há poucas modificações para esta região espectral.

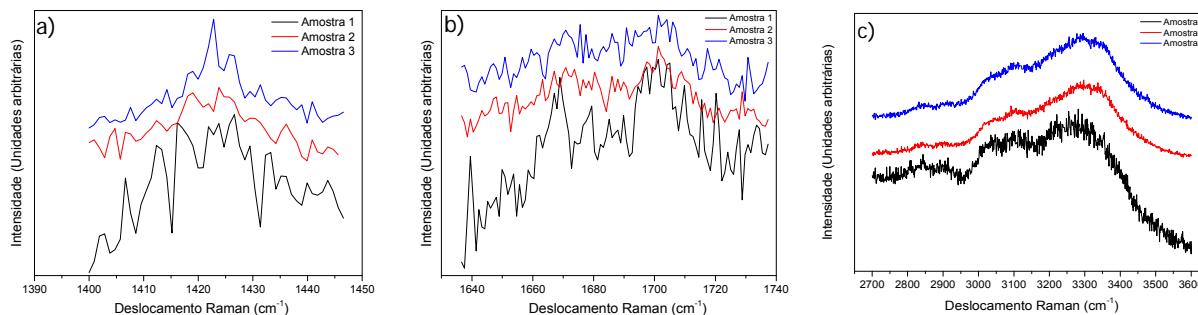


Figura 5.10 – Espectro Raman para os modos a) $\nu_4(F_2)$, b) $\nu_2(E)$ do NH_4^+ ; c) $\nu_1(A_1)$ e $\nu_3(F_2)$ do NH_4^+ aglomerado com $\nu_1(A_1)$ e $\nu_3(B_2)$ do H_2O .

A relação intensidade em função do deslocamento Raman para os modos vibracionais $\nu_4(F_2)$ e $\nu_2(E)$ do NH_4^+ é baixa, causando o ruído. Mesmo assim o espectro apresenta, para o modo vibracional $\nu_4(F_2)$, uma banda em 1424cm^{-1} , acima do número de onda reportado por Marinova *et al.* (2009), 1400cm^{-1} .

Já para o modo vibracional $\nu_2(E)$, o espectro apresenta duas bandas, cuja média é 1685cm^{-1} , sutilmente acima do número de onda reportado por Marinova *et al.* (2009), 1680cm^{-1} . O deslocamento notado, para a molécula em um sólido, pode estar sendo mal

interpretado devido à pouca intensidade das bandas. Portanto, estes modos vibracionais continuam apresentando uma e duas bandas, respectivamente. Mesmo com as mudanças de composição estas permanecem degeneradas.

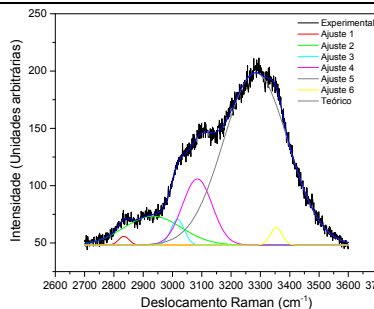
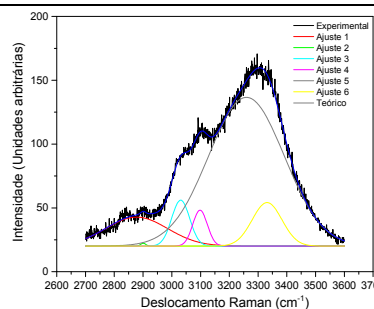
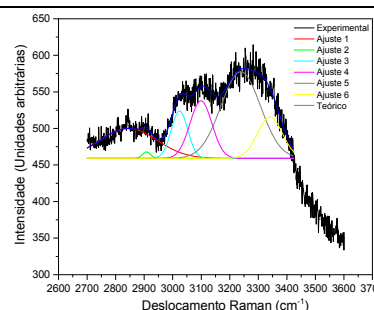
Com o objetivo de melhor compreender o aglomerado, realizou-se o ajuste com seis Gaussianas, de forma a separar as bandas e compará-las, sem o detalhamento de seus modos vibracionais, equivalente ao realizado por Dong *et al.* (2007). O resultado está apresentado na tabela 5.6, mostrando o ajuste juntamente com suas informações quantitativas e o parâmetro estatístico R^2 que fornece a qualidade do ajuste.

Tabela 5.6 – Parâmetros do ajuste na região do aglomerado com NH_4^+ e H_2O .

-	Amostra	1	Dong <i>et al.</i> (2007)
NH_4^+	Ajuste 1 $\{\nu_1(A_1)\}$	2845	2878
	Ajuste 2 $\{\nu_1(A_1) + \nu_3(F_2)\}$	2907	3032
	Ajuste 3 $\{\nu_3(F_2)\}$	3023	3040
H_2O	Ajuste 4 $\{\nu_1(A_1)\}$	3099	3248
	Ajuste 5 $\{\nu_3(B_2)\}$	3238	3468
-	R^2	0,922	-

-	Amostra	2	-
NH_4^+	Ajuste 1 $\{\nu_1(A_1)\}$	2877	2878
	Ajuste 2 $\{\nu_1(A_1) + \nu_3(F_2)\}$	2900	3032
	Ajuste 3 $\{\nu_3(F_2)\}$	3030	3040
H_2O	Ajuste 4 $\{\nu_1(A_1)\}$	3098	3248
	Ajuste 5 $\{\nu_3(B_2)\}$	3259	3468
-	R^2	0,994	-

-	Amostra	3	-
NH_4^+	Ajuste 1 $\{\nu_1(A_1)\}$	2833	2878
	Ajuste 2 $\{\nu_1(A_1) + \nu_3(F_2)\}$	2932	3032
	Ajuste 3 $\{\nu_3(F_2)\}$	3017	3040
H_2O	Ajuste 4 $\{\nu_1(A_1)\}$	3084	3248
	Ajuste 5 $\{\nu_3(B_2)\}$	3283	3468
-	R^2	0,993	-



Pode-se perceber que o ajuste concorda bem com os dados experimentais e os valores obtidos para o NH_4^+ ficaram acima dos números de onda relatados por Dong *et al.* (2007), para a molécula em solução. As moléculas em um sólido sofrem interações com sua vizinhança, fazendo com que estas apresentem modificações em suas vibrações, assim como

observado neste caso. Portanto esses modos vibracionais também não são significativamente influenciados por mudanças de composição.

As posições dos íons SO_4^{2-} na célula unitária são idênticos e sua geometria é ligeiramente distorcida da geometria tetraédrica. O mesmo acontece para os íons NH_4^+ cujas ligações de hidrogênio são moderadas. Provavelmente, é a baixa polarizabilidade e os campos de força anarmônicos dos íons NH_4^+ que levam as bandas a serem mais fracas e mais largas que as correspondentes dos íons SO_4^{2-} , embora ocupem sítios de mesma simetria. Assim pode-se inferir que o NH_4^+ não está girando livremente na estrutura (Rajagopal e Aruldas, 1989).

Assim como o SO_4^{2-} , os números de onda dos modos vibracionais do NH_4^+ na estrutura do sal de Tutton estão de acordo com as previsões da teoria de grupo com simetria descrita pelo grupo de ponto T_d . Ou seja, o SO_4^{2-} está presente na estrutura do sal com a forma geométrica de um tetraedro cujos modos normais de vibração não são sensíveis a mudanças de composição na solução sólida.

Os valores correspondentes ao H_2O estão discordando daqueles reportados por Dong *et al.* (2007), para a molécula da solução, mas são encontrados basicamente na mesma região. Cada modo vibracional tem simetrias diferentes, conforme a figura 5.11, que se desdobram em 2 espécies para os modos $\nu_1(A_1)$, $\nu_2(A_1)$ e $\nu_3(B_2)$ no grupo de ponto C_{2h} .

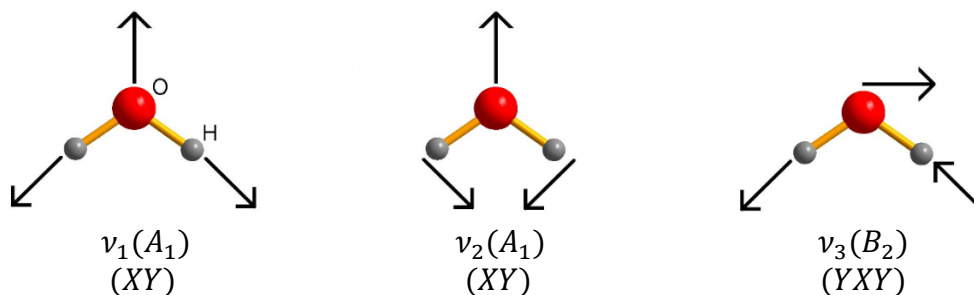


Figura 5.11 – Modos vibracionais do H₂O.

$\nu_1(A_1)$ é identificado como o modo vibracional de estiramento simétrico, ou seja, ambos os lados se movem simetricamente; $\nu_2(A_1)$ é identificado como o modo vibracional de estiramento assimétrico, ou seja, os lados se movem de forma assimétrica; e $\nu_3(B_2)$ é identificado como o modo vibracional de deformação angular, ou seja, os lados se movem de forma a deformar os ângulos da molécula (Barashkov *et al.*, 2000).

A diferença de valores para o H_2O é causado pela coordenação dessa molécula no cristal, ilustrado na figura 5.12, causando o deslocamento das bandas. A diferença no deslocamento

dos modos vibracionais está relacionado com as distâncias de coordenação $M - O$, que polarizam as moléculas de água, deixando as ligações mais forte que o normal. Com a diminuição do raio iônico de M^{2+} ocorre uma interação mais forte com a água. Assim o espectro da solução sólida exhibe deslocamentos maiores que as demais.



Figura 5.12 – Molécula de água no cristal coordenada pelo íon metálico e por grupos sulfato.

Os números de onda dos modos vibracionais do H_2O na estrutura do sal de Tutton estão de acordo com as previsões da teoria de grupo com simetria descrita pelo grupo de ponto C_{2v} . Entretanto as moléculas neste composto estão na forma coordenada e, portanto, ela não atende exclusivamente as propriedades do grupo de ponto para moléculas livres.

Observando a figura 5.13, têm-se os espectros Raman somente para a região de baixos números de onda. Utilizando uma configuração diferente do equipamento, conseguimos resolução melhor do espectro para esta região. Notamos também que esta sofre modificações relevantes.

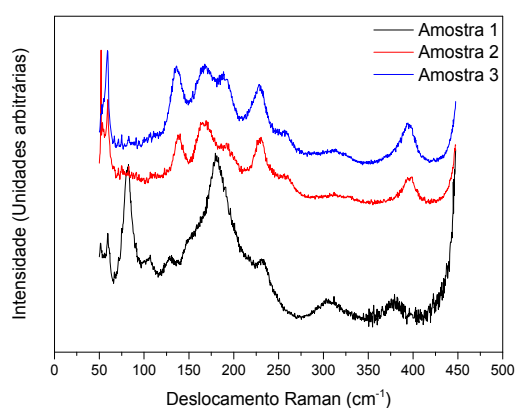


Figura 5.13 – Espectro Raman para a região de baixos números de onda.

Foi constatado que esta região não apresenta o mesmo detalhamento descrito por Barashkov *et al.* (2000) utilizando espectroscopia Raman polarizada, mas fazendo um ajuste semelhante ao que foi realizado na região do NH_4^+ e H_2O (Dong *et al.*, 2007) conseguimos identificar algumas bandas.

Dividiremos esta região em três partes, conforme mostrado na figura 5.14, com o objetivo de simplificar o ajuste.

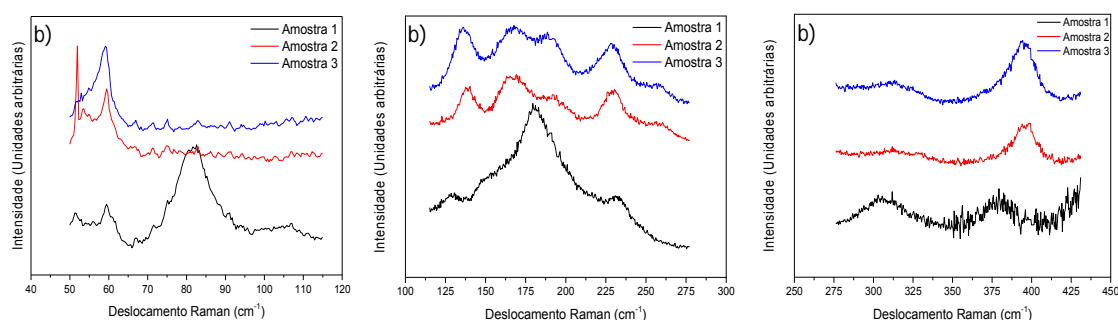


Figura 5.14 – Divisão do espectro para a região de baixos números de onda.

Procedeu-se o ajuste da região (c) com três Gaussianas, de forma a separar as bandas e compará-las, sem o detalhamento de seus modos vibracionais. O resultado está apresentado na tabela 5.7, mostrando o ajuste juntamente com suas informações quantitativas e o parâmetro estatístico R^2 que fornece a qualidade do ajuste.

Tabela 5.7 – Parâmetros do ajuste na região c.

Amostra	1	Barashkov <i>et al.</i> (2000)	
Ajuste 1 {LA}	306	295-346	
Ajuste 2 $\{\nu_1(A_1)\}$	378	363-377	
Ajuste 3 {LW}	400	387-398	
R^2	0,770	-	
Amostra	2	-	
Ajuste 1 {LA}	308	295-346	
Ajuste 2 $\{\nu_1(A_1)\}$	380	363-377	
Ajuste 3 {LW}	396	387-398	
R^2	0,956	-	
Amostra	3	-	
Ajuste 1 {LA}	304	295-346	
Ajuste 2 $\{\nu_1(A_1)\}$	377	363-377	
Ajuste 3 {LW}	395	387-398	
R^2	0,974	-	

As bandas $295 - 346\text{cm}^{-1}$ atribuídas às vibrações externas de NH_4^+ foram designadas LA, $363 - 377\text{cm}^{-1}$ foram atribuídas as vibrações $\nu_1(A_1)$ do complexo octaédrico e $387 - 398\text{cm}^{-1}$ atribuídas aos modos vibracionais externos da água foram designadas LW, em acordo com Barashkov *et al.* (2000).

Observando a banda correspondente ao LW, percebemos que esta não apresenta modificações. Os modos externos da água coordenada surgem de rotações sobre seus três eixos principais restringidas por interações com seus átomos vizinhos. A forma e nomenclatura destes modos para um plano coordenado na molécula é mostrado na figura 5.15. Deve-se notar, no entanto, que os modos externos aparecem não só para a água, mas também em outros íons no cristal, o SO_4^{2-} e o NH_4^+ (Nakamoto, 1986; Best *et al.*, 1992).

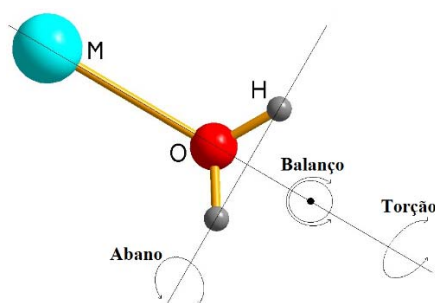


Figura 5.15 – Modos externos da molécula H_2O .

Os números de onda dos modos vibracionais externos do H_2O na estrutura do sal de Tutton estão de acordo com as previsões da teoria de grupo, sendo sua posição de Wyckoff $4e$ e ocupando um sítio de baixa simetria, portanto sua simetria local é C_1 .

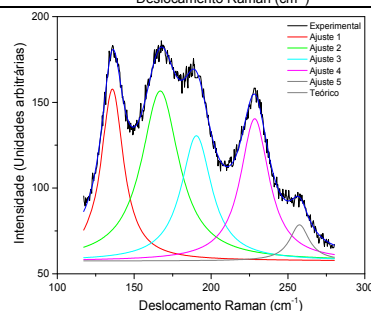
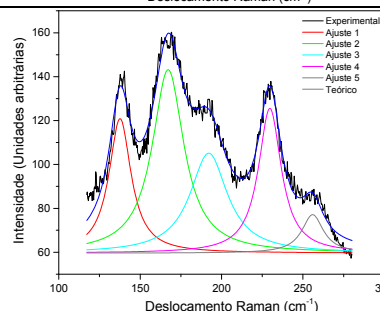
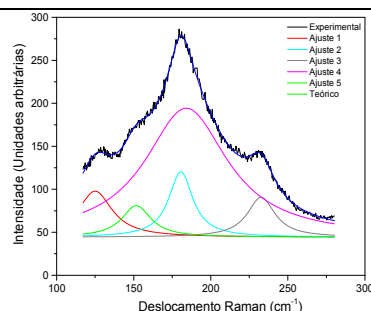
Procedeu-se o ajuste da região (b) com cinco Lorentzianas, de forma a separar as bandas e compará-las, sem o detalhamento de seus modos vibracionais. O resultado está apresentado na tabela 5.8, mostrando o ajuste juntamente com suas informações quantitativas e o parâmetro estatístico R^2 que fornece a qualidade do ajuste.

Tabela 5.8 – Parâmetros do ajuste na região b.

Amostra	1	Barashkov <i>et al.</i> (2000)
Ajuste 1 {LS}	125	107-130
Ajuste 2 { $\nu_5(F_2)$ }	152	139-152
Ajuste 3 { $\nu_2(E)$ }	180	182-233
Ajuste 4 { $\nu_2(E)$ }	184	182-246
Ajuste 5 { $\nu_2(E)$ }	232	258-276
R ²	0,996	-

Amostra	2	-
Ajuste 1 { $\nu_5(F_2)$ }	137	139-152
Ajuste 2 {LSA}	167	162-174
Ajuste 3 { $\nu_2(E)$ }	192	182-233
Ajuste 4 { $\nu_2(E)$ }	229	182-246
Ajuste 5 {LS}	256	258-276
R ²	0,974	-

Amostra	3	-
Ajuste 1 { $\nu_5(F_2)$ }	135	139-152
Ajuste 2 {LSA}	167	162-174
Ajuste 3 { $\nu_2(E)$ }	190	182-233
Ajuste 4 { $\nu_2(E)$ }	228	182-246
Ajuste 5 {LS}	257	258-276
R ²	0,993	-



As bandas $107 - 130\text{cm}^{-1}$ atribuídas às vibrações externas de SO_4^{2-} foram designadas LS, $139 - 154\text{cm}^{-1}$ foram atribuídas as vibrações $\nu_5(F_2)$ do complexo octaédrico, $162 - 174\text{cm}^{-1}$ atribuídas às vibrações externas de NH_4^+ junto com SO_4^{2-} foram designadas LSA, $182 - 233\text{cm}^{-1}$ foram atribuídas as vibrações $\nu_2(E)$ do complexo octaédrico e $258 - 276\text{cm}^{-1}$ atribuídas a LS, em acordo com Barashkov *et al.* (2000).

Cada modo vibracional do octaedro tem simetrias diferentes, conforme a figura 5.16 (Nakamoto, 1986), que se desdobram em 2 espécies para o modo $\nu_1(A_1)$, em 4 espécies para o modo $\nu_2(E)$, em 6 espécies para o modo $\nu_5(F_2)$ no grupo pontual C_{2h} .

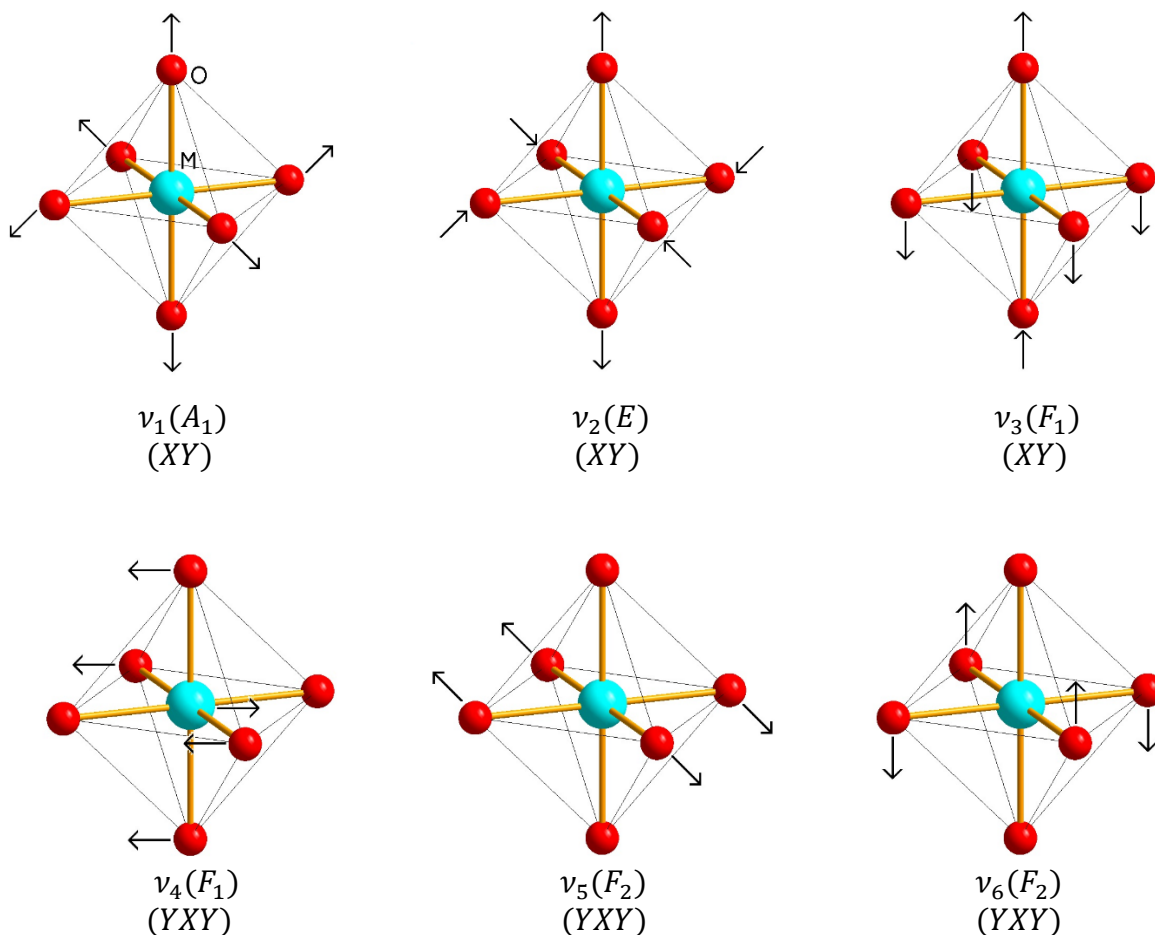


Figura 5.16 – Simetria do octaedro.

$\nu_1(A_1)$ é identificado como o modo vibracional de estiramento simétrico, $\nu_2(E)$ é identificado como o modo vibracional de estiramento assimétrico, $\nu_3(F_1)$ e $\nu_5(F_2)$ são identificados como os modos vibracionais de rotação e $\nu_4(F_1)$ e $\nu_6(F_2)$ são identificados como modos vibracionais de flexão (Nakamoto, 1986).

Pode-se perceber nessa região que os modos vibracionais são praticamente iguais aos relatados por Barashkov *et al.* (2000), portanto, esses modos também não são sensíveis a variações de concentração. As modificações no espectro da amostra 1 são causadas devido ao efeito de Jahn-Teller, que é mais pronunciado nesta amostra, causando uma desordem no octaedro que afeta sua vizinhança. O mesmo pode ser dito para $\nu_1(A_1)$ e LA da região anterior.

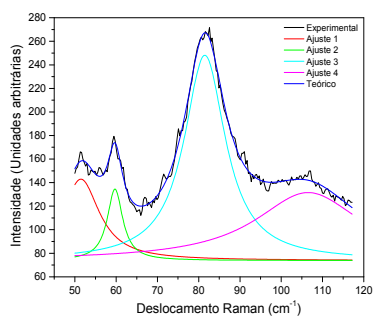
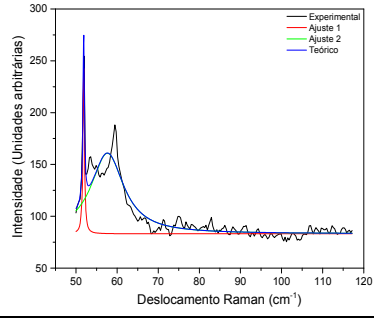
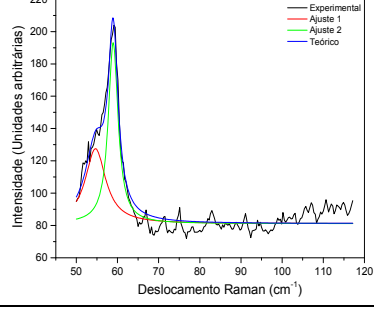
Os íons $[M(H_2O)_6]^{2+}$ que vibram nos modos $\nu_1(A_1)$, $\nu_2(E)$ e $\nu_5(F_2)$ não são influenciados por mudanças de composição, mesmo assim mostram que existem distorções no formato do octaedro. Os números de onda dos modos vibracionais do pseudo octaédrico na estrutura do sal de Tutton estão de acordo com as previsões da teoria de grupo, com simetria descrita pelo grupo de ponto O_h . Ou seja, o $[M(H_2O)_6]^{2+}$ está presente na estrutura do sal

com a forma geométrica de um octaedro levemente distorcido. Sua posição de Wyckoff é $2a$, ocupa um sítio de alta simetria, portanto sua simetria local é C_i .

Os números de onda dos modos vibracionais externos do NH_4^+ na estrutura do sal de Tutton estão de acordo com as previsões da teoria de grupo, sendo sua posição de Wyckoff $4e$ e ocupando um sítio de baixa simetria, portanto sua simetria local é C_1 .

Procedeu-se o ajuste da região (a) com quatro Lorentzianas para a amostra 1 e com duas Lorentzianas para as demais, devido a diferença visual do número de bandas no espectro. O ajuste separou as bandas para compará-las, sem o detalhamento de seus modos vibracionais. O resultado está apresentado na tabela 5.9, mostrando o ajuste juntamente com suas informações quantitativas e o parâmetro estatístico R^2 que fornece a qualidade do ajuste.

Tabela 5.9 – Parâmetros do ajuste na região a.

Amostra	1	Barashkov <i>et al.</i> (2000)	
Ajuste 1 {TO}	51	44-65	
Ajuste 2 {TO}	59	44-65	
Ajuste 3 {TA e TI}	81	75-100	
Ajuste 4 {LS}	107	107-130	
R^2	0,989	-	
Amostra	2	-	
Ajuste 1 {TO}	51	44-65	
Ajuste 2 {TO}	58	44-65	
Ajuste 3 {TA e TI}	-	75-100	
Ajuste 4 {LS}	-	107-130	
R^2	0,916	-	
Amostra	3	-	
Ajuste 1 {TO}	55	44-65	
Ajuste 2 {TO}	59	44-65	
Ajuste 3 {TA e TI}	-	75-100	
Ajuste 4 {LS}	-	107-130	
R^2	0,944	-	

As bandas $44 - 65\text{cm}^{-1}$ foram atribuídas às vibrações translacionais do SO_4^{2-} com o $[M(H_2O)_6]^{2+}$, pois as vibrações envolvendo partículas mais pesadas devem ter números de

onda mais baixos, designadas TO. As bandas $90 - 100\text{cm}^{-1}$ atribuídas às vibrações translacionais do NH_4^+ com o SO_4^{2-} foram designadas TA. As bandas $75 - 85\text{cm}^{-1}$, tem um caráter misto com contribuições dos três íons, foram designadas TI, em acordo com Barashkov *et al.* (2000).

É difícil observar os modos translacionais do complexo octaédrico porque eles são fortemente dependentes de massa. Quanto menor o raio iônico do cátion bivalente ($\text{Ni}^{2+} = 0,69\text{Å} < \text{Co}^{2+} = 0,75\text{Å}$, em acordo com Lide, 2009), maiores os valores de número de onda dos modos vibracionais do complexo octaédrico ($\nu_{\text{Ni}} > \nu_{\text{Co}}$). A redução da distância entre M^{2+} e as moléculas de água forma um aglomerado denso de átomos e, por consequência, ocorre uma maior interação entre os dois (Barashkov *et al.*, 2000).

Pode-se perceber nessa região (a) que os modos vibracionais são praticamente iguais aos relatados por Barashkov *et al.* (2000), mas o espectro das amostras 2 e 3 não apresentam bandas para TA, TI e LS, portanto esses modos são sensíveis a variações de concentração.

Os números de onda dos modos vibracionais externos do SO_4^{2-} na estrutura do sal de Tutton estão de acordo com as previsões da teoria de grupo, sendo sua posição de Wyckoff 4e e ocupando um sítio de baixa simetria, portanto sua simetria local é C_1 .

O efeito de Jahn-Teller afeta a interação do complexo octaédrico com o SO_4^{2-} (modificação no LS e TO), que por sua vez afeta sua interação com o NH_4^+ (modificação no TA) e reflete no modo TI causando sua modificação.

Com a diminuição do raio iônico de M^{2+} ocorre uma interação mais forte com a água para formar o complexo octaédrico, e o valor das distâncias $\text{M} - \text{O}$ diminuem, como pode ser observado na tabela 5.10 (Li e Li, 2004; Tahirov *et al.*, 1994). Assim, as distorções lineares do complexo octaédrico do Ni^{2+} são menores que do Co^{2+} e as distorções angulares do complexo octaédrico do Ni^{2+} são maiores que do Co^{2+} .

Tabela 5.10 – Distâncias de ligação [Å] e ângulos [°] para o $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

M^{2+}	M-O5	M-O6	M-O7
Ni	2,04(2)	2,04(2)	2,06(2)
Co	2,064(2)	2,064(2)	2,103(2)
M^{2+}	O5-M-O6	O5-M-O7	O6-M-O7
Ni	90,48(7)	90,51(7)	91,34(6)
Co	88,6(8)	89,6(1)	88,9(6)

Os octaedros do Co^{2+} e do Ni^{2+} são praticamente regulares no plano de interseção que separa o octaedro em duas pirâmides de base quadrada, mas o de Co^{2+} tem aresta maior que o

de Ni^{2+} , e a altura dessas pirâmides é menor, portanto esses octaedros são achatados, e devido a essas distorções todos estes podem ser chamados de pseudo octaedros com pouca deformação (Cotton *et al.*, 1993).

Os números de onda dos modos translacionais na estrutura do sal de Tutton estão de acordo com as previsões da teoria de grupo, confirmando que as moléculas estudadas interagem entre si. Sugerimos que essas interações ocorrem através de ligações do hidrogênio e são as mais afetadas pela formação da solução sólida.

As subestruturas dos sais de Tutton mistos não são regulares nas interações com a água, afetadas pelas distorções do complexo octaédrico. Esta é uma mudança significativa, e nós a tomamos como evidências de que pode haver uma maior concentração de alguns dos íons no sal misto em relação a outros (Cotton *et al.*, 1994).

Os resultados da espectroscopia Raman descritos utilizando a teoria de grupos indicam que a estrutura do sal misto se apresenta como disposto na figura 3.1, com leves distorções no complexo octaédrico e nas interações intermoleculares quando comparadas aos sais puros.

5.4 – Análise de DRXM

A análise estrutural de amostras monocristalinas por difração de raios X, DRXM, permite a determinação da estrutura cristalina dos sais estudados. Ao longo desta seção, serão apresentados dados da literatura para os compostos puros, que foram refeitos neste trabalho, seguindo a apresentação da estrutura dos compostos mistos. Inicialmente discutiremos a estrutura do sal de Tutton puro, que envolve apenas o átomo de Co ou de Ni.

Na tabela 5.11 estão apresentados dados referentes às condições de medição, tais como temperatura e comprimento de onda da radiação, informações químicas do composto, bem como parâmetros cristalográficos e morfológicos da amostra cristalina utilizada. Tanto na literatura, quanto neste trabalho, os parâmetros de rede, o volume da célula unitária e a temperatura em que foi realizada a medida são experimentalmente idênticos. A medida realizada no presente estudo utiliza uma quantidade de reflexões e um intervalo 2-teta similar ao da literatura.

Tabela 5.11 – Dados do cristal com Co.

Referência	Li e Li (2004)	Este trabalho
<i>Composto</i>	$(NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	
M_r (g/mol)	395,23	
<i>Sistema cristalino</i>	<i>Monoclínico</i>	
<i>Grupo espacial</i>	$P2_1/c$	
a (Å)	6,2362(13)	6,2326(5)
b (Å)	12,521(3)	12,5192(8)
c (Å)	9,2553(19)	9,2508(6)
β (°)	107,038(3)	106,966(8)
V (Å ³)	691,0(2)	690,4(1)
Z	2	
D (g/cm ⁻³)	1,9	
<i>Radiação</i>	$Mo K_\alpha$	
λ (Å)	0,7107	
<i>Reflexões (célula unitária)</i>	1237	1408
θ (°)	2,3 – 25,3	2,8 – 26,3
μ (mm ⁻¹)	1,62	
T (K)	298(2)	293(1)
<i>Formato</i>	<i>Prisma</i>	<i>Gota</i>
<i>Dimensões ou diâmetro (mm)</i>	0,21x0,06x0,05	$\cong 0,2$
<i>Cor</i>	<i>Amarelo</i>	<i>Vermelho</i>

Na tabela 5.12 estão apresentados os parâmetros referentes à coleta de dados. Ambos os modelos de difratômetro utilizam detector área CCD, entretanto a estatística é mais ampla no presente estudo em comparação com a literatura, o que reflete no número de reflexões medidas e no erro interno R_{int} .

Tabela 5.12 – Coleta de dados do cristal com Co.

Referência	Li e Li (2004)	Este trabalho
<i>Difratômetro</i>	<i>Bruker APEX CCD</i>	<i>Oxford Diffraction Gemini A Ultra</i>
<i>Varredura</i>		φ e ω
<i>Correção de absorção</i>		<i>multi – scan</i>
<i>Reflexões medidas</i>	3595	9166
<i>Reflexões únicas</i>	1237	1408
<i>Reflexões observadas</i>	1126 [$I > 2\sigma(I)$]	1277 [$F > 4\sigma(F)$]
θ_{max} (°)		25,3
h		-7 → 7
k	-15 → 14	-15 → 15
l		-11 → 11
R_{int}	0,023	0,038

Na tabela 5.13 estão apresentados os parâmetros referentes ao refinamento da estrutura (arquivo *.ins no apêndice A2).

Tabela 5.13 – Refinamento do cristal com Co.

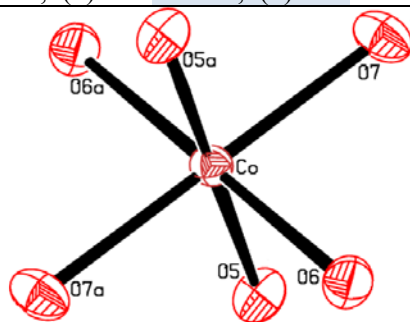
Referência	Li e Li (2004)	Este trabalho
Refinamento em		F^2
$R ([F^2 > 2\sigma(F^2)])$	0,031	0,030
$wR (F^2)$	0,073	0,069
S	1,05	
Reflexões únicas	1237	1408
Parâmetros	118	119
Átomos H	H refinados	
Weighting method	$w = \frac{1}{\sigma^2(F_0^2) + (AP)^2 + BP}$, $P = \frac{F_0^2 + 2F_c^2}{3}$	
$(\Delta/\sigma)_{max}$	< 0,001	
$\Delta\rho_{max}$ (eÅ ⁻³)	0,33	
$\Delta\rho_{min}$ (eÅ ⁻³)	-0,27	-0,47

Fator de espalhamento atômico da IUCr(C) (2004)

Comparando os resultados nas tabelas 5.11, 5.12 e 5.13, podemos afirmar que a nossa análise confirma a estrutura obtida por Li e Li (2004) para o composto puro de cobalto (veja apêndice A3). Consequentemente os parâmetros geométricos do octaedro de coordenação do metal (tabela 5.14), dos tetraedros de SO_4^{2-} (tabela 5.15) e de NH_4^+ (tabela 5.16), das moléculas de água (tabela 5.17) e das ligações de hidrogênio (tabela 5.18) são experimentalmente iguais.

Tabela 5.14 – Parâmetros geométricos do octaedro com Co.

Ligação	O ₁ -Co- O ₂ (°)		O ₁ -Co (Å)	
	Li e Li (2004)	Este trabalho	Li e Li (2004)	Este trabalho
O5-Co-O5 ^a	180	180	2,064(2)	2,063(1)
O6-Co-O6 ^a	180	180	2,103(2)	2,103(2)
O7-Co-O7 ^a	180	180	2,100(2)	2,103(9)
O5-Co-O6	88,6(8)	88,8(2)		
O5-Co-O6 ^a	91,3(2)	91,1(8)		
O6-Co-O7	88,9(6)	88,9(8)		
O6-Co-O7 ^a	91,0(4)	91,0(2)		
O5-Co-O7	89,6(1)	89,6(9)		
O5-Co-O7 ^a	90,3(9)	90,3(0)		



(a) -x, -y, -z

Tabela 5.15 – Parâmetros geométricos da molécula de SO₄²⁻ do cristal com Co.

Ligação	O ₁ -S- O ₂ (°)	O ₁ -S- O ₂ (°)	O ₁ -S (Å)	O ₁ -S (Å)
	Li e Li (2004)	Este trabalho	Li e Li (2004)	Este trabalho
O1-S-O2	109(1)	109(3)	1,477(2)	1,474(0)
O1-S-O3	108(1)	108(3)		
O1-S-O4	109(1)	109(3)		
O2-S-O3	109(1)	109(3)	1,457(2)	1,456(5)
O3-S-O4	109(1)	109(2)	1,475(2)	1,475(7)
O4-S-O2	110(1)	110(3)	1,477(2)	1,476(7)

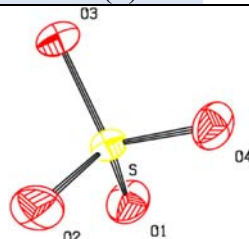


Tabela 5.16 – Parâmetros geométricos da molécula de NH₄⁺ do cristal com Co.

Ligação	H ₁ -N-H ₂ (°)	H ₁ -N-H ₂ (°)	H ₁ -N (Å)	H ₁ -N (Å)
	Li e Li (2004)	Este trabalho	Li e Li (2004)	Este trabalho
HA-N-HB	102(4)	105(5)	0,83(4)	0,84(8)
HA-N-HC	109(4)	109(6)		
HA-N-HD	111(4)	111(4)		
HB-N-HC	119(4)	114(4)	0,82(4)	0,81(3)
HC-N-HD	107(4)	108(5)	0,80(4)	0,79(5)
HD-N-HB	105(4)	106(5)	0,85(4)	0,86(7)

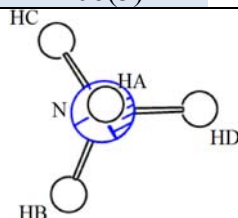
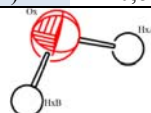


Tabela 5.17 – Parâmetros geométricos da molécula de H₂O do cristal com Co.

Ligação	H ₁ -O-H ₂ (°)	H ₁ -O-H ₂ (°)	H ₁ -O (Å)	H ₁ -O (Å)	O-H ₂ (Å)	O-H ₂ (Å)
	Li e Li (2004)	Este trabalho	Li e Li (2004)	Este trabalho	Li e Li (2004)	Este trabalho
H5A-O5- H5B	107(2)	101(1)	0,84(2)	0,78(0)	0,84(3)	0,73(8)
H6A-O6- H6B	111(3)	112(1)	0,83(1)	0,78(7)	0,82(3)	0,77(8)
H7A-O7- H7B	108(2)	111(1)	0,84(2)	0,74(1)	0,84(2)	0,72(4)



(x) 5, 6 ou 7

Analisando estas tabelas percebemos que experimentalmente não há diferenças entre os modelos, portanto o sal puro de Co exibe a estrutura cristalina exibida na figura 3.1. Os parâmetros de deslocamento isotrópicos atômicos dos nossos dados, porém são melhores,

aproximadamente à mesma temperatura, que os da literatura, o que indica uma melhor qualidade cristalina das nossas amostras.

Tabela 5.18 – Parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio do cristal com Co.

Interação	D-H...A (°)	D-H...A (°)	H...A (Å)	H...A (Å)	Simetria
	Li e Li (2004)	Este trabalho	Li e Li (2004)	Este trabalho	
O5-H5A...O4	173(2)	175(3)	1,869(17)	1,933(25)	1-x, 1-y, 1-z
O5-H5B...O3	169(2)	170(3)	1,943(24)	2,036(29)	1-x, 0,5+y, 1,5-z
O6-H6A...O1	173(2)	171(3)	1,958(14)	1,947(24)	1-x, 0,5+y, 1,5-z
O6-H6B...O2	176(3)	174(3)	2,009(34)	1,971(25)	2-x, 0,5+y, 1,5-z
O7-H7A...O3	172(2)	175(3)	1,926(17)	2,043(29)	-1+x, y, z
O7-H7B...O1	177(1)	175(3)	1,876(16)	2,115(30)	x, 0,5-y, 0,5+z

(x) 5, 6 ou 7; (y) A ou B; (z) 1, 2, 3 ou 4

N-HA...O1	157(4)	154(2)	2,217(41)	2,208(29)	1-x, 1-y, 2-z
N-HB...O3	166(3)	159(3)	2,175(34)	2,204(24)	1-x, 0,5+y, 1,5-z
N-HC...O4	165(4)	167(3)	2,125(34)	2,133(25)	2-x, 1-y, 2-z
N-HD...O4	171(4)	175(2)	2,004(38)	1,973(25)	x, y, z

(x) A, B, C ou D; (z) 1, 3 ou 4

Discutiremos a seguir a análise estrutural do sal de Tutton com níquel para nossas amostras em comparação com aquela obtida por Tahirov et al. (1994).

Na tabela 5.19 estão apresentados dados referentes às condições de medição, tais como temperatura e comprimento de onda da radiação, informações químicas do composto, bem como parâmetros cristalográficos e morfológicos da amostra cristalina utilizada. O volume da célula unitária é ligeiramente menor, entretanto na nossa análise a estatística utilizada para a célula unitária é melhor, pois nossas medições se utilizam de um maior intervalo angular de difração.

Na tabela 5.20 estão apresentados os parâmetros referentes à coleta de dados. O difratômetro utilizado neste trabalho é mais moderno, utiliza softwares atualizados com vantagens para correção de absorção. Foi coletado um número de reflexões com maior redundância (número maior de reflexões em outros octantes da esfera de Ewald para um mesmo intervalo angular de difração), o que pode ser observado pelos índices de Miller extremos; o número de reflexões observadas também é maior e indicam uma melhor

qualidade cristalina. O erro interno não foi informado na literatura para este caso, porém o valor $R_{int} = 0,042$ é comparável àquele que obtivemos para a amostra do sal de cobalto.

Tabela 5.19 – Dados do cristal com Ni.

Referência	Tahirov et al. (1994)	Este trabalho
<i>Composto</i>	$(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	
M_r (g/mol)	395,0	
<i>Sistema cristalino</i>	<i>Monoclínico</i>	
<i>Grupo espacial</i>	$P2_1/c$	
a (Å)	6,244(2)	6,236(3)
b (Å)	12,469(4)	12,465(5)
c (Å)	9,195(3)	9,184(5)
β (°)	106,98(3)	106,95(5)
V (Å ³)	684,7(4)	682,9(12)
Z	2	
D (g/cm ⁻¹)	1,92	
<i>Radiação</i>	$Mo K_\alpha$	
λ (Å)	0,7107	
<i>Reflexões (célula unitária)</i>	25	1398
θ (°)	9,5 – 17,5	2,8 – 26,4
μ (mm ⁻¹)	1,8	
T (K)	298(2)	293(1)
<i>Formato</i>	<i>Paralelepípedo</i>	<i>Gota</i>
<i>Dimensões ou diâmetro (mm)</i>	0,33x0,3x0,25	$\cong 0,2$
<i>Cor</i>	<i>Verde</i>	

Tabela 5.20 – Coleta de dados do cristal com Ni.

Referência	Tahirov et al. (1994)	Este trabalho
<i>Difratômetro</i>	<i>Nicolet R3m/V</i>	<i>Oxford Diffraction Gemini A Ultra</i>
<i>Varredura</i>		φ e ω
<i>Correção de absorção</i>	<i>empirical</i>	<i>multi – scan</i>
<i>Reflexões medidas</i>	1496	7959
<i>Reflexões únicas</i>	1496	1398
<i>Reflexões observadas</i>	1269 [$I > \sigma(I)$]	1344 [$F > 4\sigma(F)$]
θ_{max} (°)		25
h	0 → 7	-7 → 7
k	0 → 14	-15 → 15
l	-10 → 11	-11 → 11
R_{int}	?	0,042

Na tabela 5.21 estão apresentados os parâmetros referentes ao refinamento (arquivo *.ins no apêndice A2). A estatística das nossas medidas utiliza mais recursos e os resíduos da

densidade eletrônica são menores. Foi utilizado um número maior de parâmetros, notadamente das posições e dos parâmetros de deslocamento isotrópicos dos átomos de hidrogênio, que foram refinados no nosso estudo

Tabela 5.21 – Refinamento do cristal com Ni.

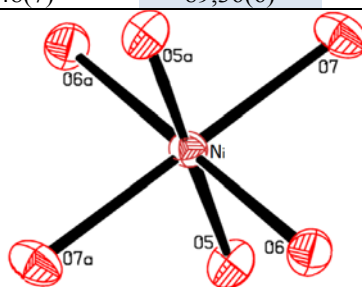
Referência	Tahirov et al. (1994)	Este trabalho
Refinamento em	F	F^2
R ($[F^2 > 2\sigma(F^2)]$)	0,029	0,022
wR (F^2)	0,044	0,055
S	1,21	1,05
Reflexões únicas	1269	1398
Parâmetros	89	130
Átomos H	H não refinados	H refinados
Weighting method	$\frac{1}{\sigma^2(F_0) + AF_0^2}$	$\frac{1}{\sigma^2(F_0) + (AP)^2 + BP}$, $P = \frac{F_0^2 + 2F_c^2}{3}$
$(\Delta/\sigma)_{max}$		0,001
$\Delta\rho_{max}$ ($e\text{\AA}^{-3}$)	0,93	0,29
$\Delta\rho_{min}$ ($e\text{\AA}^{-3}$)	-0,42	-0,31

Fator de espalhamento atômico da IUCr(C) (2004)

Podemos dizer que nossos resultados foram mais precisos que o relatado por Tahirov et al (1994), o que não impacta nas posições atômicas dos átomos pesados (veja apêndice A3), e consequentemente nos parâmetros geométricos do octaedro (tabela 5.22), do SO_4^{2-} (tabela 5.23), do NH_4^+ (tabela 5.24), do H_2O (tabela 5.25). Entretanto, para computação da geometria das ligações de hidrogênio (tabela 5.26), nossos resultados são mais confiáveis.

Tabela 5.22 – Parâmetros geométricos do octaedro com Ni.

Ligação	O ₁ -Ni- O ₂ (°)	O ₁ -Ni- O ₂ (°)	O ₁ -Ni (Å)	O ₁ -Ni (Å)
	Tahirov et al. (1994)	Este trabalho	Tahirov et al. (1994)	Este trabalho
O5-Ni-O5 ^a	180	180	2,04(2)	2,03(4)
O6-Ni-O6 ^a	180	180	2,06(2)	2,06(4)
O7-Ni-O7 ^a	180	180	2,06(2)	2,06(5)
O5-Ni-O6	90,48(7)	90,29(3)		
O5-Ni-O6 ^a	89,51(7)	89,70(7)		
O6-Ni-O7	91,34(6)	91,58(6)		
O6-Ni-O7 ^a	88,65(6)	88,41(6)		
O5-Ni-O7	90,51(7)	90,63(4)		
O5-Ni-O7 ^a	89,48(7)	89,36(6)		



(a) -x, -y, -z

Tabela 5.23 – Parâmetros geométricos da molécula de SO_4^{2-} do cristal com Ni.

Ligação	O ₁ -S- O ₂ (°)	O ₁ -S- O ₂ (°)	O ₁ -S (Å)	O ₁ -S (Å)
	Tahirov et al. (1994)	Este trabalho	Tahirov et al. (1994)	Este trabalho
O1-S-O2	109(1)	109(2)	1,48(2)	1,47(6)
O1-S-O3	108(1)	108(2)		
O1-S-O4	109(1)	109(2)		
O2-S-O3	109(1)	109(2)	1,48(2)	1,47(7)
O3-S-O4	109(1)	109(2)	1,48(2)	1,47(9)
O4-S-O2	110(1)	110(2)	1,46(2)	1,45(9)

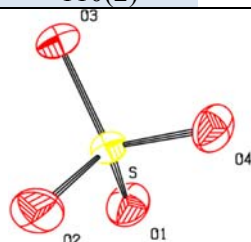


Tabela 5.24 – Parâmetros geométricos da molécula de NH_4^+ do cristal com Ni.

Ligação	H ₁ -N-H ₂ (°)	H ₁ -N-H ₂ (°)	H ₁ -N (Å)	H ₁ -N (Å)
	Tahirov et al. (1994)	Este trabalho	Tahirov et al. (1994)	Este trabalho
HA-N-HB	109(2)	109(4)	0,918(2)	0,821(4)
HA-N-HC	109(3)	109(3)		
HA-N-HD	114(2)	118(3)		
HB-N-HC	109(2)	107(3)	0,935(2)	0,833(4)
HC-N-HD	105(2)	104(3)	0,926(3)	0,831(2)
HD-N-HB	107(2)	105(3)	0,950(2)	0,868(7)

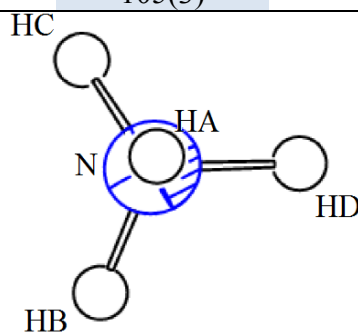
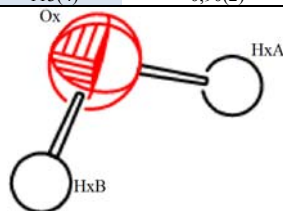


Tabela 5.25 – Parâmetros geométricos da molécula de H_2O do cristal com Ni.

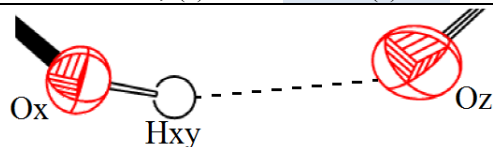
Ligação	H ₁ -O-H ₂ (°)	H ₁ -O-H ₂ (°)	H ₁ -O (Å)	H ₁ -O (Å)	O-H ₂ (Å)	O-H ₂ (Å)
	Tahirov et al. (1994)	Este trabalho	Tahirov et al. (1994)	Este trabalho	Tahirov et al. (1994)	Este trabalho
H5A-O5- H5B	108(2)	104(4)	0,93(2)	0,75(9)	0,90(2)	0,80(3)
H6A-O6- H6B	107(2)	109(4)	0,95(2)	0,79(9)	0,91(2)	0,74(6)
H7A-O7- H7B	108(2)	113(4)	0,90(2)	0,77(1)	0,94(2)	0,73(6)



(x) 5, 6 ou 7

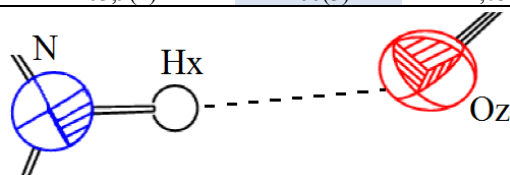
Tabela 5.26 – Parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio do cristal com Ni.

Interação	D-H...A (°)		H...A (Å)		Simetria
	Tahirov et al. (1994)	Este trabalho	Tahirov et al. (1994)	Este trabalho	
O5-H5A...O4	168,5(1)	173(3)	1,7888(18)	1,964(25)	$x, 0,5-y, -0,5+z$
O5-H5B...O3	171,2(1)	175(3)	1,8734(18)	1,965(25)	$x, -1+y, -1+z$
O6-H6A...O1	170,4(1)	171(3)	1,8460(19)	1,911(25)	$1-x, 1-y, 1-z$
O6-H6B...O2	165,2(1)	165(3)	1,9416(21)	2,033(29)	$-x, 1-y, 1-z$
O7-H7A...O3	170,0(1)	170(3)	1,8620(19)	2,105(32)	$x, 0,5-y, -0,5+z$
O7-H7B...O1	175,4(1)	173(3)	1,7650(18)	2,018(29)	$x, -1+y, z$



(x) 5, 6 ou 7; (y) A ou B; (z) 1, 2, 3 ou 4

N-HA...O1	157,2(1)	163(3)	2,0447(18)	2,161(30)	$-x, -0,5+y, 0,5-z$
N-HB...O3	174,2(1)	178(3)	1,9154(16)	1,990(37)	$x, 1,5-y, -0,5+z$
N-HC...O4	163,8(1)	161(3)	2,0730(21)	2,164(32)	$1-x, -0,5+y, 0,5-z$
N-HD...O4	163,9(1)	166(3)	2,0327(18)	2,091(28)	$1-x, 1-y, 1-z$



(x) A, B, C ou D; (z) 1, 3 ou 4

Analisando estas tabelas percebemos diferenças experimentais nos valores das posições atômicas, distâncias atômicas e dos ângulos entre os átomos. Portanto, o sal puro de Ni exhibe, qualitativamente, a estrutura cristalina da figura 3.1. Quantitativamente, adotaremos o modelo elaborado neste trabalho.

A seguir apresentamos resultados da análise estrutural do cristal misto do sal de Tutton com Co e Ni. Os parâmetros de posição dos átomos de hidrogênio foram refinados. Inicialmente os valores dos deslocamento isotrópicos (U_{eq}) foram inseridos automaticamente, e posteriormente liberados para refinamento. Os tensores de deslocamento dos átomos não-hidrogenóides foram refinados anisotropicamente.

Nas tabelas 5.27, 5.28 e 5.29 estão apresentados os parâmetros referentes aos dados do cristal, a coleta de dados e ao refinamento (arquivo *.ins no apêndice A2), respectivamente. Esses parâmetros têm ligeiras alterações quando comparados com os sais puros, conforme dados da análise estrutural deste trabalho.

Tabela 5.27 – Dados do cristal misto $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

<i>Composto</i>	$(\text{NH}_4)_2\text{Ni}_{0,7}\text{Co}_{0,3}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
M_r (g/mol)	395,1
<i>Sistema cristalino</i>	<i>Monoclínico</i>
<i>Grupo espacial</i>	$P2_1/c$
a (Å)	6,2393(1)
b (Å)	12,4543(2)
c (Å)	9,1859(1)
β (°)	106,984(2)
V (Å ³)	682,67(12)
Z	2
D (g/cm ⁻³)	1,92
<i>Radiação</i>	$\text{Mo } K_\alpha$
λ (Å)	0,71073
<i>Reflexões (célula unitária)</i>	1754
θ (°)	2,8 – 28,7
μ (mm ⁻¹)	1,717
T (K)	293(2)
<i>Formato</i>	<i>Gota</i>
<i>Diâmetro (mm)</i>	$\cong 0,2$
<i>Cor</i>	<i>Verde</i>

Tabela 5.28 – Coleta de dados do cristal misto $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

<i>Difratômetro</i>	<i>Oxford Diffraction Gemini A Ultra</i>
<i>Varredura</i>	φ e ω
<i>Correção de absorção</i>	<i>multi – scan</i>
<i>Reflexões medidas</i>	58648
<i>Reflexões únicas</i>	1754
<i>Reflexões observadas</i>	1668
θ_{max} (°)	25,242
h	-8 → 8
k	-16 → 16
l	-12 → 12
R_{int}	0,0408

Tabela 5.29 – Refinamento do cristal misto $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

<i>Refinamento em</i>	F^2
R ($[F^2 > 2\sigma(F^2)]$)	0,0211
wR (F^2)	0,0517
S	1,017
<i>Reflexões únicas</i>	1754
<i>Parâmetros</i>	135
<i>Átomos H</i>	<i>refinados</i>
<i>Weighting method</i>	$w = \frac{1}{\sigma^2(F_0^2) + (0,0281P)^2 + 0,4104P}$ com $P = \frac{F_0^2 + 2F_c^2}{3}$
$(\Delta/\sigma)_{max}$	< 0,001
$\Delta\rho_{max}$ (eÅ ⁻³)	0,288
$\Delta\rho_{min}$ (eÅ ⁻³)	-0,506

Fator de espalhamento atômico da IUCr(C) (2004)

As posições atômicas são mostradas na tabela 5.30 e a respectiva unidade assimétrica exibida pela figura 5.17. Os átomos de Ni e Co apresentam desordem ocupacional estática, na qual um mesmo sítio pode ser ocupado alternadamente pelos dois tipos diferentes de metais. As probabilidades refinadas são 69,3(3)% e 30,3(1)% para Ni e Co, respectivamente. A estrutura cristalina do sal misto, representada na figura 5.18, compreende um arranjo isoestrutural em relação aos compostos puros de Ni ou de Co.

Tabela 5.30 – Posições atômicas e parâmetros de deslocamento isotrópico para o composto misto.

	x	y	z	U_{iso}
Ni	0,00000	0,00000	0,00000	0,01359(85)
Co	0,00000	0,00000	0,00000	0,0159(22)
S	0,26109(5)	0,63600(2)	0,09181(3)	0,01675(10)
N	0,35697(23)	0,34616(12)	0,13499(16)	0,02621(26)
O1	0,05175(16)	0,67695(8)	0,11593(12)	0,02625(22)
O2	0,21338(21)	0,57429(10)	-0,04920(12)	0,03493(27)
O3	0,37916(16)	0,56642(8)	0,22081(10)	0,02277(21)
O4	0,41006(17)	0,72719(8)	0,08534(13)	0,02795(23)
O5	-0,29969(16)	0,06694(8)	-0,00152(12)	0,02102(20)
O6	0,03485(18)	0,11037(8)	-0,16052(11)	0,02256(21)
O7	0,16329(18)	0,10717(8)	0,16924(11)	0,02253(21)
HA	0,2264(50)	0,3372(22)	0,0749(31)	0,0611(73)
HB	0,3640(36)	0,4097(20)	0,1611(25)	0,0408(56)
HC	0,4533(41)	0,3372(19)	0,0831(26)	0,0485(61)
HD	0,3915(39)	0,3034(21)	0,2128(29)	0,0538(66)
H5A	-0,3219(34)	0,1305(18)	-0,0228(23)	0,0331(51)
H5B	-0,3426(39)	0,0623(19)	0,0710(28)	0,0465(62)
H6A	0,0164(34)	0,1732(18)	-0,1406(23)	0,0343(50)
H6B	-0,0346(38)	0,0972(18)	-0,2454(27)	0,0399(56)
H7A	0,2853(40)	0,0911(17)	0,2055(23)	0,0352(53)
H7B	0,1049(37)	0,1198(17)	0,2306(25)	0,0387(57)

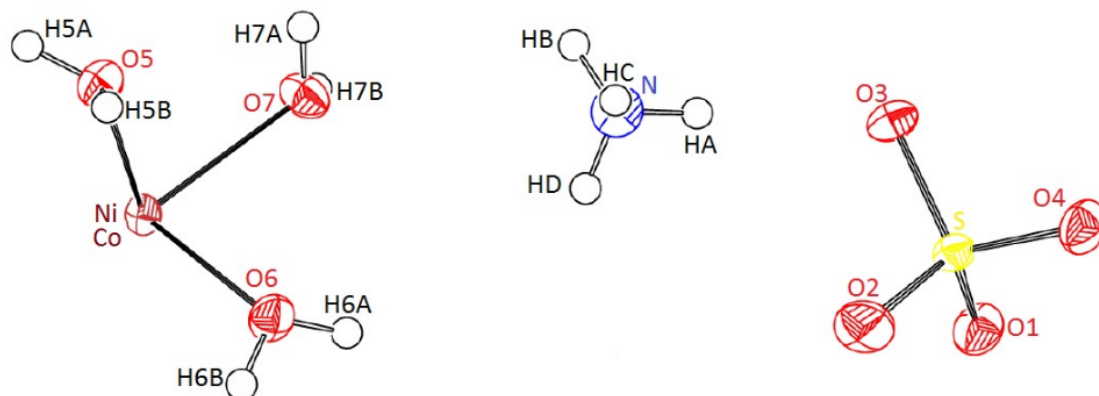


Figura 5.17 – Unidade assimétrica do sal misto. Os metais Ni e Co exibem uma desordem ocupacional estática de 69,3(3)% e 30,3(1)%, respectivamente.

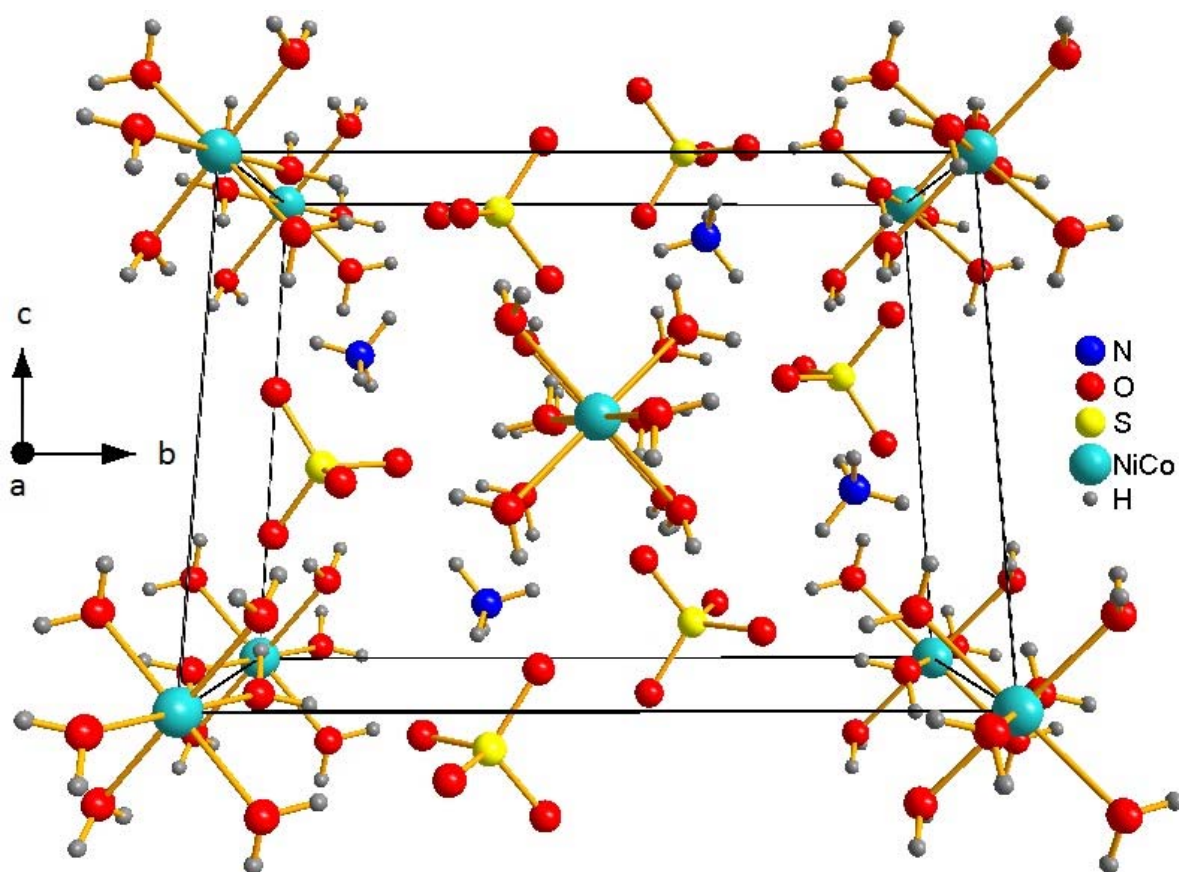


Figura 5.18 – Estrutura cristalina do sal misto.

Na tabela 5.31 temos os parâmetros geométricos para o complexo octaédrico. Percebemos que estes apresentam efeito de Jahn-Teller (Cotton *et al.*, 1993), causado pelo desdobramento dos orbitais *d* num estado degenerado que sofre esse tipo de distorção para diminuir sua simetria e afastar a degeneração.

Tabela 5.31 – Parâmetros geométricos do octaedro para o sal misto.

Ligação	O ₁ -M- O ₂ (°)	O ₁ -M (Å)
O5-NiCo-O5 ^a	180,000(41)	2,0436(10)
O6-NiCo-O6 ^a	179,974(39)	2,0732(11)
O7-NiCo-O7 ^a	179,987(39)	2,0763(9)
O5-NiCo-O6	90,602(42)	
O5-NiCo-O6 ^a	89,398(42)	
O6-NiCo-O7	88,616(39)	
O6-NiCo-O7 ^a	91,384(39)	
O5-NiCo-O7	89,470(42)	
O5-NiCo-O7 ^a	90,530(42)	

^a -x, -y, -z

A tabela 5.32 apresenta os parâmetros geométricos das moléculas de SO_4^{2-} e NH_4^+ , que apresentam leve distorção da geometria tetraédrica, condizente com aquelas descritas na literatura e nas nossas medições para os sais puros.

Tabela 5.32 – Parâmetros geométricos do SO_4^{2-} e NH_4^+ .

Ligação	O1-S- O2 (°)	O1-S (Å)	Ligação	H1-N-H2 (°)	H1-N (Å)
O1-S-O2	110,771(65)	1,4779(11)	HA-N-HB	106(2)	0,850(26)
O1-S-O3	109,708(59)		HA-N-HC	108(3)	
O1-S-O4	109,522(62)		HA-N-HD	114(2)	
O2-S-O3	109,091(57)	1,4601(12)	HB-N-HC	107(2)	0,828(25)
O3-S-O4	108,068(59)	1,4791(9)	HC-N-HD	109(2)	0,876(30)
O4-S-O2	109,633(66)	1,4797(11)	HD-N-HB	112(2)	0,871(26)

A tabela 5.33 apresenta os parâmetros geométricos das moléculas de H_2O , na qual podemos perceber pequenas diferenças nas ligações $\text{O} - \text{H}$ ou nos ângulos de ligação; estas distorções podem ser causadas pela interação com a vizinhança, pois a molécula coordena o íon metálico bivalente e também participa ligações de hidrogênio na rede cristalina, seja doador ou receptor nestas interações.

Tabela 5.33 – Parâmetros geométricos da molécula de H_2O .

Ligação	H1-O-H2 (°)	H1-O (Å)	O-H2 (Å)
H5A-O5- H5B	101(2)	0,818(22)	0,791(30)
H6A-O6- H6B	110(2)	0,819(22)	0,788(24)
H7A-O7- H7B	110(3)	0,762(23)	0,774(30)

A coordenação do sítio metálico pelas moléculas de água, cátions de amônia e ânions sulfato podem ser visualizadas na figura 5.19. Neste arranjo tridimensional, estas unidades interagem entre si majoritariamente através de forças iônicas e de ligações de hidrogênio.

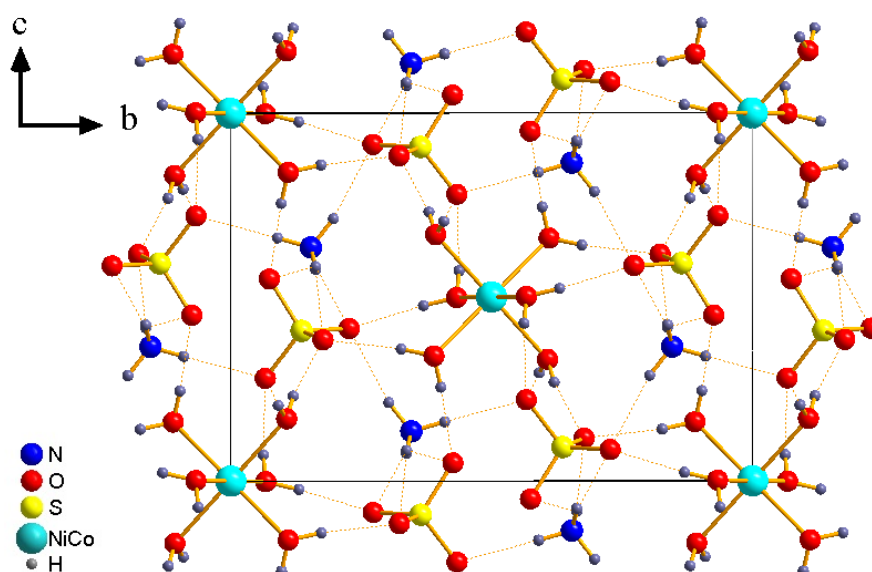


Figura 5.19 – Estrutura cristalina do sal misto mostrando as ligações de hidrogênio (linhas tracejadas).

Na estrutura estas unidades interagem através de dois tipos de ligação de hidrogênio: seis $O - H \cdots O$, sendo a molécula de água doador; e quatro $N - H \cdots O$, sendo a molécula de amônio doador. Em ambos os casos, os átomos de oxigênio do íon sulfato agem como receptores de ligações de hidrogênio. A tabela 5.34 apresenta os parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio.

A simetria tetraédrica dos doadores NH_4^+ e dos receptores SO_4^{2-} contribui para a estabilidade cristalina e é condizente com o isomorfismo de outros representantes da série dessa família. O processo de crescimento dos cristais só é possível devido à formação dessas ligações entre o octaedro com o SO_4^{2-} e com o NH_4^+ .

Tabela 5.34 – Parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio.

Interação	D-H...A (°)	H...A (Å)	Simetria para A
O5-H5A...O4	173(2)	1,894(22)	-x, 1-y, -z
O5-H5B...O3	166(3)	1,991(30)	-x, -0,5+y, 0,5-z
O6-H6A...O1	174(2)	1,942(22)	-x, 1-y, -z
O6-H6B...O2	176(3)	1,914(24)	-x, -0,5+y, 0,5-z
O7-H7A...O3	170(2)	2,028(24)	1-x, -0,5+y, 0,5-z
O7-H7B...O1	171(3)	2,060(29)	-x, -0,5+y, 0,5-z
N-HA...O1	165(3)	2,082(25)	1-x, 1-y, -z
N-HB...O3	179(2)	2,019(25)	x, y, z
N-HC...O4	158(2)	2,130(29)	1-x, 1-y, -z
N-HD...O4	159(2)	2,126(24)	1-x, -0,5+y, 0,5-z

Os átomos de oxigênio do SO_4^{2-} (O1, O2, O3 e O4) se posicionam em geral mais próximos aos átomos de hidrogênio da água que dos hidrogênios do NH_4^+ ; por outro lado, o ângulo da ligação de hidrogênio são mais lineares nas primeiras, ou seja, as interações de hidrogênio $O - H \cdots O$ são mais fortes que $N - H \cdots O$. Isso justifica o íon monovalente ser descoordenado e poder ser substituído por outros. Assim a interação da molécula de sulfato na rede é mais pronunciada, mas a condição principal para que o cristal se forme é que ocorra também a interação da molécula amônio na rede e explica porque esses cristais exibem elevada pureza.

Analisando a estrutura do sal misto em termos de subestruturas, esta compõe-se das unidades estruturais: tetraedro de NH_4^+ , tetraedro de SO_4^{2-} e pseudo octaedro de $[M(H_2O)_6]^{2+}$. Estas unidades interagem via ligações de hidrogênio $O - H \cdots O$, $N - H \cdots O$ e interações iônicas.

Ânions sulfato relacionados pela operação de simetria inversão ocupam posições na célula unitária de modo a estarem circundados por uma vizinhança de cátions octaédricos e tetraedros amônios. Este arranjo, observado na figura 5.20, se repete por um empilhamento de íons ao longo do eixo \vec{a} pela simetria translacional (figura 5.20a); além disso os cátions amônios tem empilhamento ao longo do eixo \vec{c} (figura 5.20c).

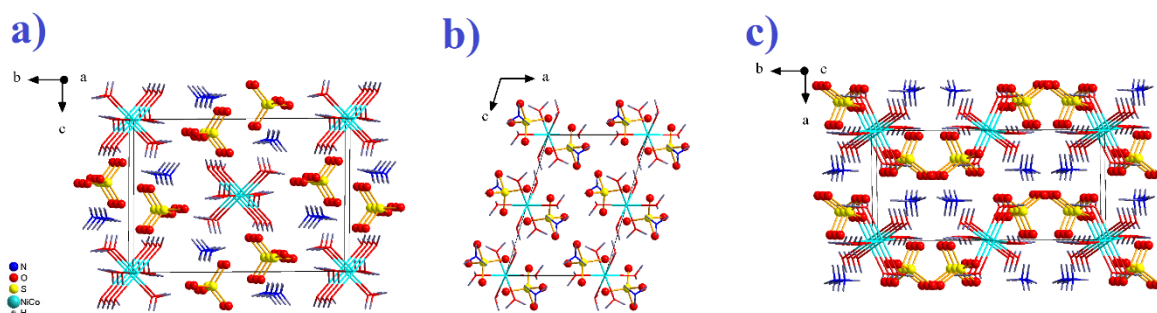


Figura 5.20 – Estrutura cristalina do sal misto com ânions na representação de esferas e cátions na representação de linhas; a) ao longo do eixo \vec{a} , b) ao longo do eixo \vec{b} e c) ao longo do eixo \vec{c} .

As moléculas de água, além do seu papel na coordenação octaédrica com o íon metálico é importante para o empacotamento, pois participa nas ligações de hidrogênio entre os íons SO_4^{2-} e $[M(H_2O)_6]^{2+}$. As seis ligações $O_{H_2O} - H \cdots O_{SO_4}$ representam duas ligações por molécula de água (três cristalograficamente independente) cujas distâncias das interações $H \cdots O$ variam de 1,854(22) a 2,060(29)Å e ângulos $O - H \cdots O$ de 166(3) a 176(3)°; todos os átomos do íon sulfato estão envolvidos nestas interações moderadas, porém $O1$ e $O3$ atuam duas vezes como receptores; $O2$ e $O4$ atuam apenas uma vez como receptores. Nestes últimos as interações são mais curtas (1,914(24) e 1,894(22)Å, respectivamente), os valores de interações e ângulos estão em acordo com a tabela 5.38.

Isolaremos cada uma das interações observadas na figura 5.19, para uma melhor análise e visualização. Analisando a figura 5.21a e 5.21b, observamos que interações $O5 - H5A \cdots O4$ e $O6 - H6A \cdots O1$, respectivamente, se dispõem aproximadamente ao longo da direção \vec{b} . Portanto as interações descritas conectam octaedros da camada $y = 0$ com tetraedros da camada $y = 0,36400(2)$ e vice-versa.

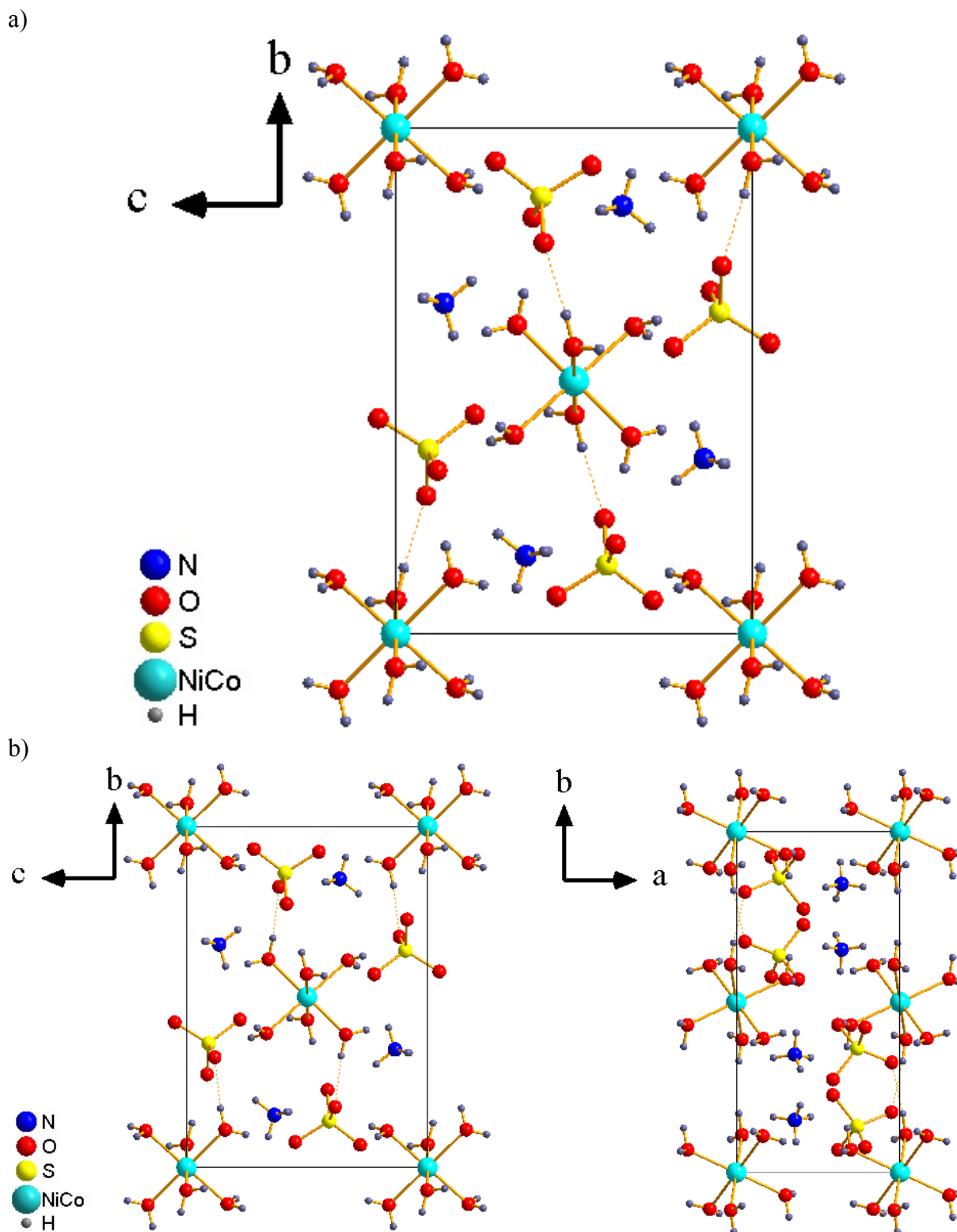


Figura 5.21 – Interações do íon sulfato com o octaedro; a) $O5-H5A \cdots O4$, b) $O6-H6A \cdots O1$.

Na figura 5.22a e 5.22b, observamos que interações $O5 - H5B \cdots O3$ e $O7 - H7B \cdots O1$, respectivamente, se dispõem aproximadamente ao longo da direção \vec{c} . Portanto as interações descritas conectam octaedros da camada $z = 0$ com tetraedros da camada $z = 0,40819(3)$ e vice-versa.

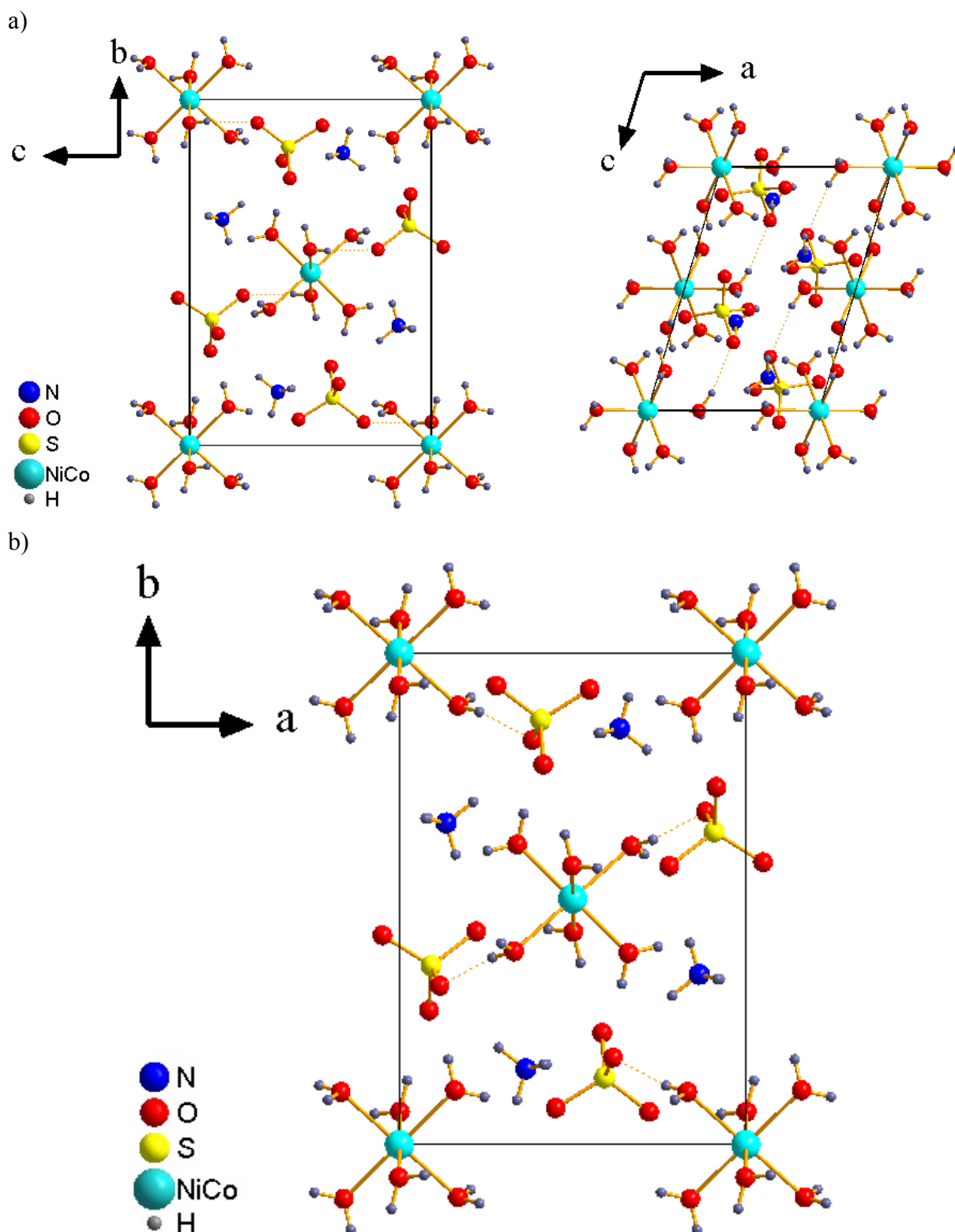


Figura 5.22 – Interações do íon sulfato com o octaedro; a) $O5-H5B \cdots O3$, b) $O7-H7B \cdots O1$.

Já na figura 5.23, observamos que interações $O6 - H6B \cdots O2$ se dispõem aproximadamente ao longo da direção \vec{c} . Portanto as interações descritas conectam octaedros da camada $z = 0$ com tetraedros da camada $z = 0,59181(3)$ e vice-versa.

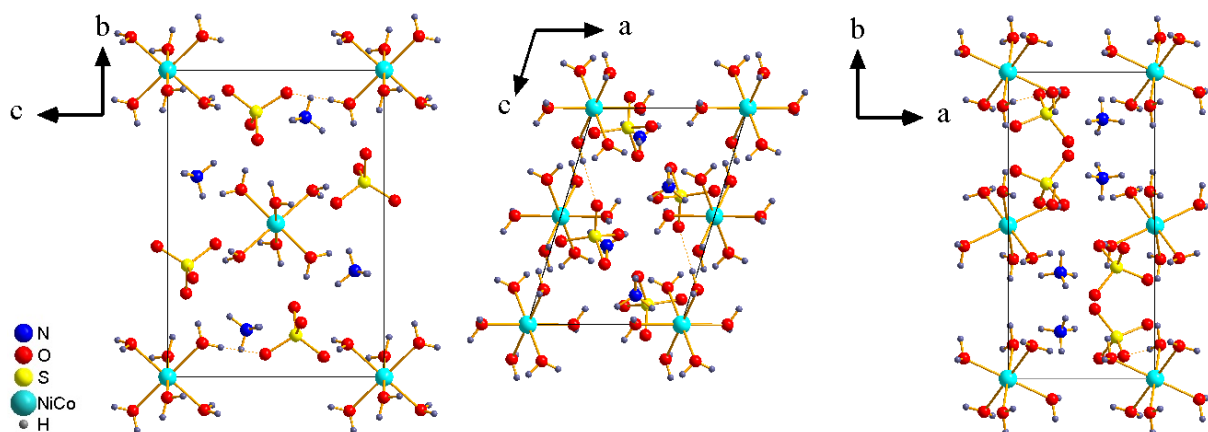


Figura 5.23 – Interações do íon sulfato com o octaedro O6-H6B...O2.

Por último na figura 5.24, observamos que interações $O7 - H7A \cdots O3$ se dispõem aproximadamente ao longo da direção \vec{a} . Portanto as interações descritas conectam octaedros da camada $x = 0$ com tetraedros da camada $x = 0,73891(5)$ e vice-versa.

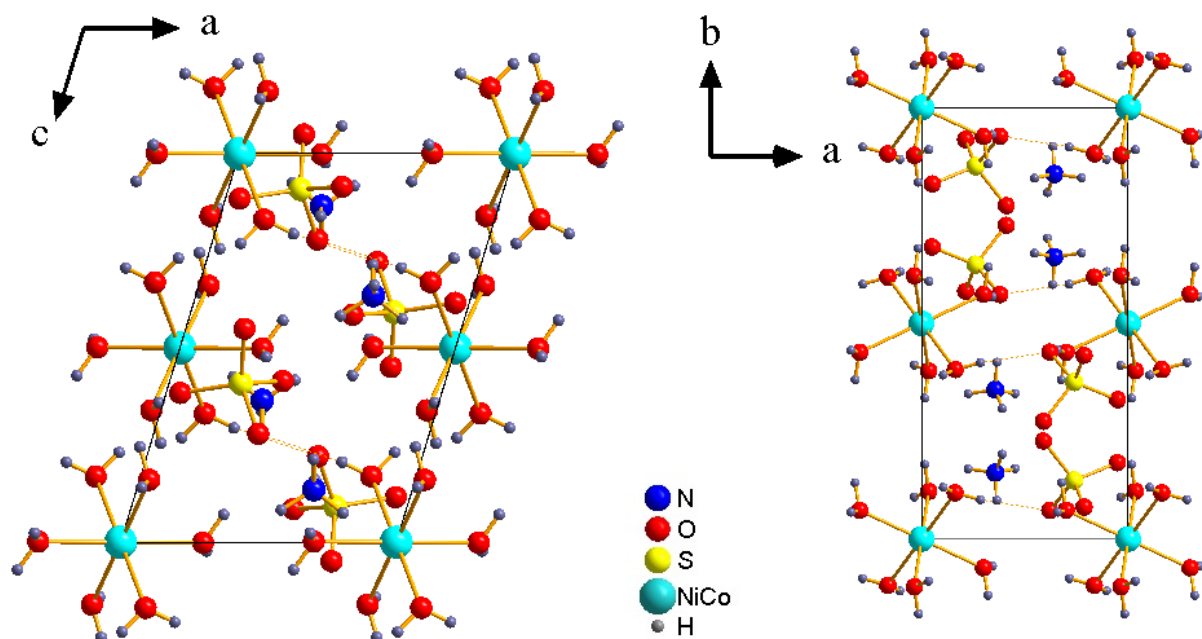


Figura 5.24 – Interações do íon sulfato com o octaedro O7-H7A...O3.

As observações descritas anteriormente para as interações moleculares, que garantem o empilhamento das moléculas envolvidas ao longo do eixo \vec{a} , descrevem também camadas que surgem quando aplicado a operação de simetria inversão.

Somente o átomo O2 não participa em interações $N - H \cdots O$, enquanto o átomo O4 é receptor de duas interações $N - H \cdots O$. Todas as interações $N - H \cdots O$ são ligações de

hidrogênio moderadas, com $H \cdots O_{SO_4}$ entre 2,019(25) e 2,130(29)Å e ângulos $N - H \cdots O_{SO_4}$ entre 158(2) e 179(2)°, em acordo com a tabela 5.38.

Isolaremos cada uma das interações observadas na figura 5.19, para uma melhor análise e visualização. Analisando a figura 5.25, observamos que interações $N - HA \cdots O1$ se dispõem aproximadamente ao longo de uma direção formada pela soma vetorial de \vec{a} e \vec{c} . Portanto as interações descritas conectam tetraedros de amônia a tetraedros de sulfato da camada $y = 0$.

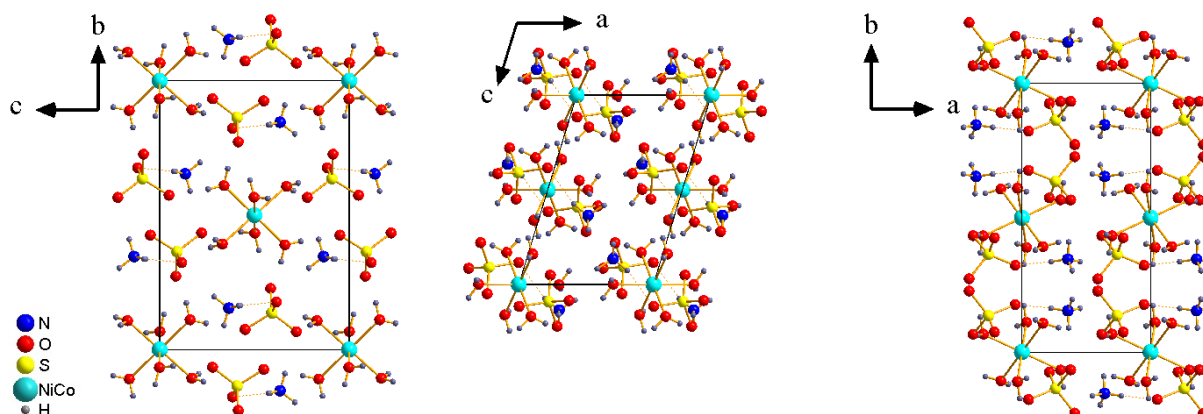


Figura 5.25 – Interações do íon sulfato com o amônio $N-HA \cdots O1$.

Na figura 5.26, observamos que interações $N - HB \cdots O3$ se dispõem aproximadamente ao longo da direção \vec{b} . Portanto as interações descritas conectam tetraedros de amônia a tetraedros de sulfato da camada $y = 0$.

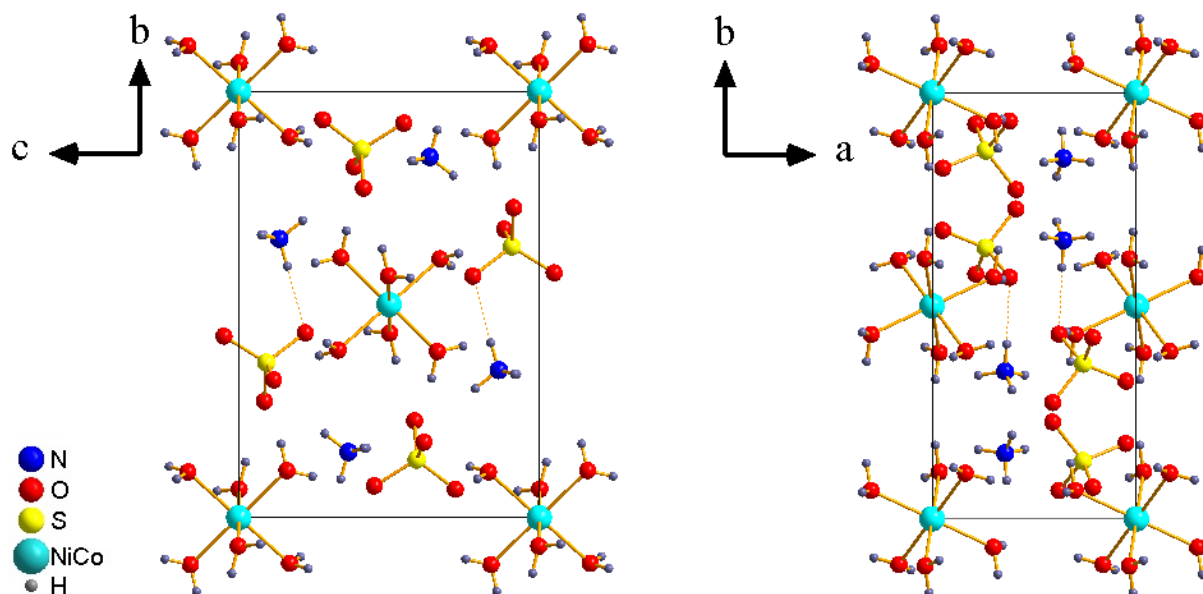


Figura 5.26 – Interações do íon sulfato com o amônio $N-HB \cdots O3$.

Já na figura 5.27, observamos que interações $N-HC \cdots O4$ se dispõem aproximadamente ao longo da direção \vec{c} . Portanto as interações descritas conectam tetraedros de amônia da camada $x = 0$ com tetraedros de sulfato da camada $x = 1$ e vice-versa.

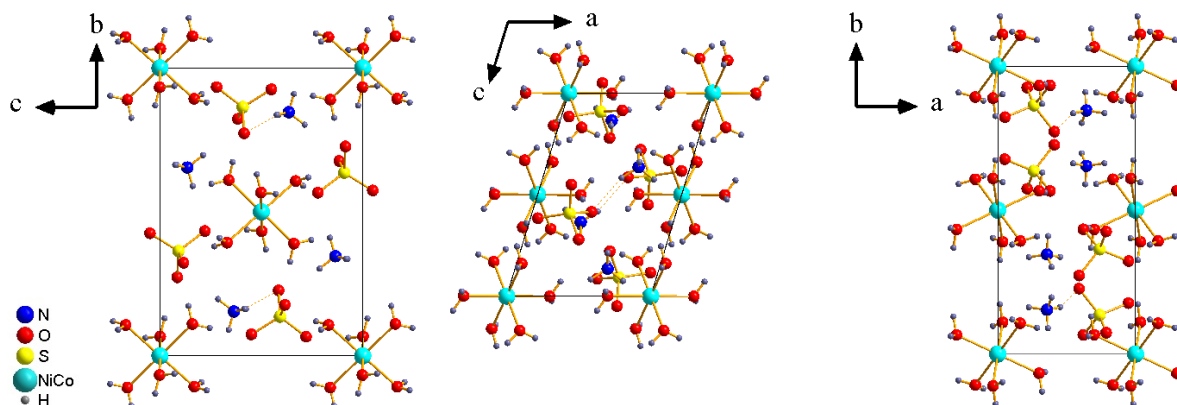


Figura 5.27 – Interações do íon sulfato com o amônio $N-HC \cdots O4$.

Por último na figura 5.28, observamos que interações $N-HD \cdots O4$ se dispõem aproximadamente ao longo de uma direção formada pela soma vetorial de \vec{a} e \vec{c} . Portanto as interações descritas conectam tetraedros de amônia da camada $x = 0$ com tetraedros de sulfato da camada $x = 1$ e vice-versa.

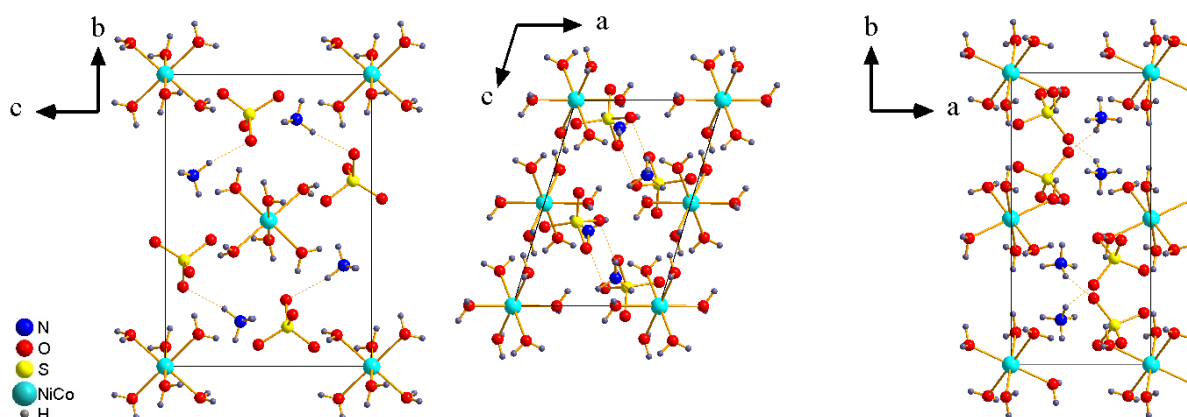


Figura 5.28 – Interações do íon sulfato com o amônio $N-HD \cdots O4$.

As observações descritas anteriormente para as interações moleculares, que garantem o empilhamento das moléculas envolvidas ao longo do eixo \vec{a} e \vec{c} , descrevem também posições e camadas que surgem quando aplicado a operação de simetria inversão.

Todas estas observações sobrepostas formam a complexa rede de interações moleculares que são as principais responsáveis para a formação do sal. Notamos também que os octaedros interagindo com os sulfatos são responsáveis pelo crescimento do cristal ao longo do eixo \vec{b} e

\vec{c} , e os sulfatos interagindo com as amônias são responsáveis pelo crescimento do cristal ao longo do eixo \vec{a} .

5.5 – Sinopse dos resultados

A estrutura cristalina do sal misto foi elaborada utilizando cristais de composição $(NH_4)_2Ni_{0,7}Co_{0,3}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. O comportamento do Co e Ni não são muito distintos com relação à radiação X, o que torna esta estrutura semelhante à dos sais puros e os refinamentos oferecem resultados equivalentes dentro dos parâmetros estatísticos (veja apêndice A4). Isto quer dizer que se uma composição diferente for imposta ao modelo estrutural apresentado, esta só terá significado físico quando os resíduos convergirem para valores aproximados a este modelo, portanto, os refinamentos, mesmo iniciando com valores diferentes, também convergem para o mesmo resultado.

Fazendo uma comparação estequiométrica entre valores obtidos pelo ICP-OES e pela DRXM (tabela 5.35) percebemos que estes estão experimentalmente em acordo, portanto, os modelos utilizados descrevem bem os procedimentos experimentais.

Tabela 5.35 – Valores estequiométricos teóricos, do ICP-OES e DRXM.

A ^a	Co	Co ^b	Co ^c	Ni	Ni ^b	Ni ^c	S	S ^b	S ^c	N	N ^b	O	O ^b	H	H ^b
%															
1	14,9	14,9	15,8	0,0	0,0	0,0	16,2	16,2	14,7	7,1	7,1	56,7	56,7	5,1	5,1
2	0,0	0,0	0,0	14,9	14,9	15,4	16,2	16,2	14,3	7,1	7,1	56,7	56,7	5,1	5,1
3	4,5	4,5	4,6	10,4	10,3	11,1	16,2	16,2	14,7	7,1	7,1	56,7	56,7	5,1	5,1

^a Amostra, ^b Valores da DRX, ^c Valores do ICP-OES.

Observando e comparando os dados do cristal dos sais puros com o misto notamos que a massa molecular, os parâmetros de rede, o volume e a densidade da célula unitária (tabela 5.36), tem valores intermediários aos sais puros, assim quanto menor a porcentagem de Co, mais as estruturas cristalinas se aproximam do Ni puro e vice versa.

Tabela 5.36 – Dados dos cristais para a célula unitária.

Composto	$(NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	$(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	$(NH_4)_2Ni_xCo_{1-x}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$
M_r (g/mol)	395,23	395,0	395,1
a (Å)	6,2326(5)	6,236(3)	6,2393(1)
b (Å)	12,5192(8)	12,465(5)	12,4543(2)
c (Å)	9,2508(6)	9,184(5)	9,1859(1)
β (°)	106,966(8)	106,95(5)	106,984(2)
V (Å ³)	690,4(0)	682,9(12)	682,67(12)
D (g/cm ⁻³)	1,9	1,92	1,92

Na espectroscopia Raman caracterizamos qualitativamente as ligações $S - O$, na configuração tetraédrica, como inalteradas. Na tabela 5.37 estão apresentados os dados quantitativos dessas ligações. Após análise, percebemos que estas permanecem inalteradas, confirmando o resultado da espectroscopia Raman.

Tabela 5.37 – Ligações S-O.

Ligação	O ₁ -S- O ₂ (°)	O ₁ -S- O ₂ (°)	O ₁ -S- O ₂ (°)	O ₁ -S (Å)	O ₁ -S (Å)	O ₁ -S (Å)
	Co	Ni	Misto	Co	Ni	Misto
O1-S-O2	109(3)	109(2)	111(7)	1,47(4)	1,47(6)	1,48(1)
O1-S-O3	108(3)	108(2)	110(6)			
O1-S-O4	109(3)	109(2)	110(6)			
O2-S-O3	109(3)	109(2)	109(6)	1,46(5)	1,47(7)	1,46(1)
O3-S-O4	109(2)	109(2)	108(6)	1,48(7)	1,47(9)	1,48(9)
O4-S-O2	110(3)	110(2)	110(7)	1,48(7)	1,45(9)	1,48(1)

Na espectroscopia Raman caracterizamos qualitativamente as ligações $N - H$, na configuração tetraédrica, como inalteradas. Na tabela 5.38 estão apresentados os dados quantitativos dessas ligações. Após análise, percebemos que estas permanecem inalteradas, confirmando o resultado da espectroscopia Raman.

Tabela 5.38 – Ligações N-H.

Ligação	H ₁ -N-H ₂ (°)	H ₁ -N-H ₂ (°)	H ₁ -N-H ₂ (°)	H ₁ -N (Å)	H ₁ -N (Å)	H ₁ -N (Å)
	Co	Ni	Misto	Co	Ni	Misto
HA-N-HB	105(5)	109(4)	106(2)	0,84(8)	0,82(4)	0,85(3)
HA-N-HC	109(6)	109(3)	108(3)			
HA-N-HD	111(4)	118(3)	114(2)			
HB-N-HC	114(4)	107(3)	107(2)	0,81(3)	0,83(4)	0,83(3)
HC-N-HD	108(5)	104(3)	109(2)	0,79(5)	0,83(2)	0,88(3)
HD-N-HB	106(5)	105(3)	112(2)	0,86(7)	0,87(7)	0,87(3)

Na espectroscopia Raman caracterizamos qualitativamente as ligações $O - H$, na configuração angular, como sensíveis a mudanças de composição por estar na forma coordenada. Na tabela 5.39 estão apresentados os dados quantitativos dessas ligações. Após análise, percebemos que três destas ligações estão alteradas, justificando as observações da espectroscopia Raman.

Tabela 5.39 – Ligações O-H.

Ligação	H ₁ -O-H ₂ (°)	H ₁ -O-H ₂ (°)	H ₁ -O-H ₂ (°)	H ₁ -O (Å)	H ₁ -O (Å)	H ₁ -O (Å)	O-H ₂ (Å)	O-H ₂ (Å)	O-H ₂ (Å)
	Co	Ni	Misto	Co	Ni	Misto	Co	Ni	Misto
H5A-O5- H5B	101(1)	104(4)	101(2)	0,78(0)	0,75(9)	0,82(2)	0,73(8)	0,80(3)	0,79(3)
H6A-O6- H6B	112(1)	109(4)	110(2)	0,78(7)	0,79(9)	0,82(2)	0,77(8)	0,74(6)	0,78(24)
H7A-O7- H7B	111(1)	113(4)	110(3)	0,74(1)	0,77(1)	0,76(2)	0,72(4)	0,73(6)	0,77(3)

Na espectroscopia Raman caracterizamos qualitativamente as ligações *Co – O* e *Ni – O*, na configuração octaédrica, como inalteradas. Na tabela 5.40 estão apresentados os dados quantitativos dessas ligações. Após análise, percebemos que as distâncias entre os átomos estão alteradas, descrevendo uma desordem ocupacional estática. Os modos vibracionais do complexo octaédrico geram evidências superficiais dessa desordem, quando observadas suas bandas no espectro Raman. Mas quando levamos em consideração que o espectro do sal misto deve ser uma soma estequiométrica contendo os espectros dos sais puros, conseguimos dizer que algum tipo de desordem está ocorrendo, pois sempre teremos valores intermediários do intervalo de concentração. Os resultados de DRXM modelam a desordem.

Tabela 5.40 – Ligações Co-O e Ni-O.

Ligação	O ₁ -M-O ₂ (°)	O ₁ -M-O ₂ (°)	O ₁ -M-O ₂ (°)	O ₁ -M (Å)	O ₁ -M (Å)	O ₁ -M (Å)
	M	Co	Ni	NiCo	Co	Ni
O5-M-O5 ^a	180	180	180,0(4)	2,06(1)	2,03(4)	2,04(1)
O6-M-O6 ^a	180	180	179,9(4)	2,10(2)	2,06(4)	2,07(1)
O7-M-O7 ^a	180	180	179,9(4)	2,10(9)	2,06(5)	2,08(9)
O5-M-O6	88,8(2)	90,3(3)	90,6(4)			
O5-M-O6 ^a	91,1(8)	89,7(7)	89,4(4)			
O6-M-O7	88,9(8)	91,6(6)	88,6(4)			
O6-M-O7 ^a	91,0(2)	88,4(6)	91,4(4)			
O5-M-O7	89,6(9)	90,6(4)	89,5(4)			
O5-M-O7 ^a	90,3(0)	89,4(6)	90,5(4)			

^a -x, -y, -z

Na espectroscopia Raman caracterizamos qualitativamente as interações *O ... H* nas ligações de hidrogênio como altamente sensíveis às mudanças de composição, na tabela 5.41 estão apresentados os dados quantitativos dessas ligações. Após análise, percebemos que a maioria destas ligações estão alteradas, justificando as observações da espectroscopia Raman.

Tabela 5.41 – Interações O...H.

Interação	D-H...A (°)	D-H...A (°)	D-H...A (°)	H...A (Å)	H...A (Å)	H...A (Å)	Simetria para A
	Co	Ni	Misto	Co	Ni	Misto	
O5-H5A...O4	175(3)	173(3)	173(2)	1,93(2)	1,96(3)	1,89(2)	-x, 1-y, -z
O5-H5B...O3	170(3)	175(3)	166(3)	2,04(3)	1,97(2)	1,99(3)	-x, -0,5+y, 0,5-z
O6-H6A...O1	171(3)	171(3)	174(2)	1,95(2)	1,91(2)	1,94(2)	-x, 1-y, -z
O6-H6B...O2	174(3)	165(3)	176(3)	1,97(3)	2,03(3)	1,91(2)	-x, -0,5+y, 0,5-z
O7-H7A...O3	175(3)	170(3)	170(2)	2,04(3)	2,10(3)	2,03(2)	1-x, -0,5+y, 0,5-z
O7-H7B...O1	175(3)	173(3)	171(3)	2,11(3)	2,02(3)	2,06(3)	-x, -0,5+y, 0,5-z
N-HA...O1	144(2)	163(3)	165(3)	2,43(3)	2,161(30)	2,08(2)	1-x, 1-y, -z
N-HB...O3	159(3)	178(3)	179(2)	2,20(2)	1,9895(368)	2,02(3)	x, y, z
N-HC...O2	167(3)	138(3)	139(2)	2,13(2)	2,4940(316)	2,45(3)	1-x, 1-y, -z
N-HD...O4	175(2)	166(3)	159(2)	1,97(3)	2,0911(276)	2,13(2)	1-x, -0,5+y, 0,5-z

Nas informações da espectroscopia Raman, os modos externos da água não são influenciados por mudanças de composição, portanto, as alterações observadas (tabela 5.39) nos modos vibracionais internos da água é um reflexo da desordem do octaedro.

As modificações nos modos TO, TI, TA, LS e LA descritas na espectroscopia Raman são caracterizadas com a tabela de interações, que quantificam essas perturbações na rede e são causadas devido ao efeito de Jahn-Teller (Cotton *et al.*, 1993), que afeta a interação do complexo octaédrico com seus vizinhos. Estas distorções podem aumentar ou diminuir a simetria do octaedro em função dos valores de concentrações dos sais.

Observando a tabela 5.41, notamos a proximidade das estruturas dos sais puros em comparação com o misto, pois de fato são isoestruturais. Portanto a discussão da seção anterior acerca das interações moleculares para o sal misto descreve também os sais puros.

6 - Conclusões

O modelo de crescimento utilizado neste trabalho se adequa ao resultado experimental e é quantificado pela análise de ICP-OES. Houve um desvio nas quantidades de Ni e Co causado por variáveis experimentais decorrentes do processo de crescimento, mas esse pode ser ajustado para seguir fielmente o modelo em trabalhos futuros.

Conseguimos obter bons espectros Raman no intervalo de frequência compreendido entre 50 e 4000 cm^{-1} , com três regiões distintas a, b e c.

Na região b foi analisado o comportamento das quatro bandas de SO_4^{2-} e seus modos vibracionais não são sensíveis a mudanças de concentração.

Na região c foi analisado o comportamento das quatro bandas do NH_4^+ e das três bandas de água. Os modos vibracionais do NH_4^+ não são sensíveis a mudanças de concentração e duas bandas da água ($\nu_1(A_1)$ e ($\nu_3(B_2)$) são sensíveis a mudanças de concentração. Uma banda da água ($\nu_2(A_1)$) não é perceptível no espectro.

Na região a foi analisado o comportamento das duas bandas para TO, uma banda para TA, uma banda para TI, quatro bandas para LS, duas para LA, uma para LW e três para o complexo octaédrico, pois somente estas foram perceptíveis no espectro. Os modos vibracionais externos da água e do octaedro não são sensíveis a mudanças de concentração, o restante é.

Os resultados da análise com espectroscopia Raman estão de acordo com as previsões da teoria de grupo estruturada e modelam a estrutura dos sais de forma qualitativa.

As estruturas cristalinas elaboradas com a análise de DRXM das amostras puras $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ estão em acordo com aquelas conhecidas na literatura. É do conhecimento dos autores que este é o primeiro trabalho a modelar a estrutura cristalina da amostra mista $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Esta é apresentada na figura 5.18 e 5.19 e são descritas de forma quantitativa.

Observando e comparando os comprimentos e ângulos de ligação na estrutura do sal misto em relação aos puros percebemos que as características das moléculas (tais como ligações S-O, N-H e O-H) de forma individual são mantidas, ocorrendo apenas um distúrbio nas ligações O-H, as assimetrias dos pseudo octaedros (ligações Ni-O e Co-O) continuam sendo observadas como nos compostos puros e as interações (O-H \cdots O) apresentam diferenças em relação aos sais puros, o que já era esperado devido a desordem ocupacional estática.

As observações consideradas na análise de DRXM estão em acordo com as observações da análise de ICP-OES e espectroscopia Raman. Todas estas contribuem de forma coesa na estruturação dos modelos apresentados.

Este certamente é um trabalho inicial que sustenta uma série de estudos posteriores acerca deste material: como crescer cristais em diferentes temperaturas com a finalidade de descrever e quantificar o diagrama ilustrado neste trabalho, caracterizando a nucleação e o crescimento, bem como sua região de metaestabilidade; analisar com espectroscopia Raman polarizada, buscando a descrição fiel do espectro em baixos números de onda; completar a análise espectroscópica com infravermelho; estudar transições de fases dos cristais mistos; entre muitas outras possibilidades.

7 - Referências Bibliográficas

- AGILENT ICP. Agilent 700 Series ICP Optical Emission Spectrometers: User's Guide. 7th edition. Agilent Technologies, Inc. 2006, Part Number 8510230100, 2013.
- AGILENT. CrysAlis^{Pro} Data Collection and Processing Software for Agilent X-ray Diffractometers: User Manual. Agilent Technologies, XRD Products, Revision 5.2, 2013.
- AGILENT. Xcalibur Gemini (including Ultra) Single Crystal Diffractometers: User Manual. Agilent Technologies XRD Products, Version 2.4, 2011.
- AIDAR, Fernando Ngan. Fatores intervenientes na cristalização da estruvita para a recuperação do fósforo de esgoto. 2012. 137 folhas, Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - São Paulo, 2012.
- ANDREETA, J. P.. Cristalização: Teoria e prática. São Paulo: Editora IFSC-USP, 1999.
- ATSARKIN, V. A.. Dynamic polarization of nuclei in solid dielectrics. Sov.Phys. Usp., v.21(9), p. 725-745, 1978.
- BARASHKOV, M. V.; ZAZHOGIN, A. A.; KOMYAK, A. I. e SHASHKOV S. N.. Low-frequency vibrational spectra of crystals of Tutton salts. Journal of Applied Spectroscopy, v. 67, p. 605-611, 2000.
- BEST, S. P.; ARMSTRONG, R. S. e BEATTIE J. K.. Single-crystal Raman spectroscopy of the α Alums $\text{CsM}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}$ or Ir) between 275 and 1200 cm^{-1} . J. Chem. Soc. Dalton Trans., p. 299-304, 1992.
- BLEANEY, B.; DANIELS, J. M.; GRACE, M. A.; HALBAN, H.; KURTI, N.; ROBINSON, F. N. H. e SIMON, F. E.. Experiments on nuclear orientation at very low temperatures. I. Establishment of a method of nuclear alinement and its application to cobalt-60. The royal society A, v.221, p. 170-188, 2014.
- BRADLEY, M.. Curve fitting in Raman and IR Spectroscopy: Basic theory of line shapes and applications. Thermo Fisher Scientific, Note 50733, Madison, USA, 2007.
- BRANDENBURG, K.; PUTZ GBR, H. Crystal Impact: Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization, Postfach 1251, D-53002 Bonn, 2014.
- CCDC. Mercury 3.5.1 (Build RC5), Copyright CCDC, 2014.
- COTTON, F. A.; DANIELS, L. M.; FALVELLO, L. R.; MURILLO, C. A. e SCHULTZ, A. J.. Solid solutions of a Jahn-Teller compound in an undistorted host. 4. Neutron and X-ray single-crystal structures of a two Cr/Zn Tuton salt solid solutions and the observation of disorder by low-temperature neutron diffraction. Inorg. Chem., v.33, p. 5396-5403, 1994.

COTTON, F. A.; DANIELS, L. M.; MURILLO, C. A. e QUESADA, J. F.. Hexaaqua dispositive ions of the first transition series: New and accurate structures; Expected and unexpected trends. *Inorg. Chem.*, v.32, p. 4861-4867, 1993.

DONG, J. L.; LI, X. H.; ZHAO, L. J.; XIAO, H. S.; WANG, F.; GUO, X. e ZHANG Y. H.. Raman observation of the interactions between NH_4^+ , SO_4^{2-} , and H_2O in supersaturated $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ droplets. *J. Phys. Chem. B*, v.111, p. 12170-12176, 2007.

FARRUGIA, L. J.. *J. Appl. Crystallogr.*, v.32, p. 837-838, 1999.

FEI, S. e STRAUSS, H. L.. Concerted tunneling in a mixed ammonium (Co, Ni) tutton salt. *J. Phys. Chem.*, v.99, p. 2256-2261, 1995.

FRANCO, C. J.. *O Mundo dos Cristais*. Departamento de Física, UFOP, Ouro Preto: Editora da UFOP, 2012.

FREY, Birgit Yara. Crescimento de cristais de KH_2PO_4 por métodos a partir de solução aquosa. 1991. 88 folhas. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) IPEN/São Paulo, 1991.

FROST, R. L.; PALMER, S. J.; CEJKA, J.; SEJKORA, J.; PLASIL, J.; JEBAVÁ, I. e KEEFFE, E. C.. A Raman spectroscopic study of $\text{M}^{2+}\text{M}^{3+}$ sulfate minerals, romerite $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ and botryogen $\text{Mg}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. *Journal of Raman spectroscopy*, v.42, p. 825-830, 2011.

GANESH, G.; RAMADOSS, A.; KANNAN, P. S. e SUBBIHPANDI, A.. Crystal growth, structural, thermal, and dielectric characterization of Tutton salt $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ crystals. *J. Therm Anal Calorim*, v.112, p. 547-554, 2013.

GRAEF, M. D. e MCHENRY, M. E.. *Structure of materials: An introduction to crystallography, diffraction, and symmetry*. New York: Editora Cambridge, 2007.

GUPTA, S. P.; SINGH, B. e KHANNA, B. N.. The vibrational spectra of SO_4^{2-} ion in the hydrated double sulphates: The Tutton salts. *Journal of molecular structure*, v.112, p. 41-49, 1984.

HORIBA. *LabRAM HR Evolution: Research Raman Made Easy*. HORIBA Scientific / JOBIN-YVON Technology, 2012.

IUCr(C). *International Tables for Crystallography: Mathematical, Physical and Chemical Tables*. Vol. C, third edition. Dordrecht, Boston, London: E. Prince, 2004.

IUCr(B). *International Tables for Crystallography: Reciprocal Space*. Vol. B, second edition. Dordrecht, Boston, London: U. Shmueli, 2001.

IUCr(A). *International Tables for Crystallography: Space-Group Symmetry*. Vol.A, fifth edition. Springer: Theo Hahn, 2005.

IUCr(A1). International Tables for Crystallography: Symmetry relations between Space Groups. Vol.A1, first edition. Dordrecht, Boston, London: Hans Wondratschek e Ulrich Müller, 2004.

IVANOVSKI, V. e IVANOVSKI, G.. Nearest-neighbour-interaction model in the coupled-optical-phonon-mode theory of the infrared dispersion in monoclinic crystals: Application to Tutton salt single crystal. *Spectrochimica Acta Part A*, v.75, p. 1452-1461, 2010.

LARKIN, P. J.. *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*. Oxford: Elsevier, 2011.

LEIPZIG, students of the Leipzig University, Faculty of Physics and Meteorology. QtiPlot 0.9.9, 2009.

LI, X. H. e LI, Z. G.. Diammonium hexaaquacobalt(II) bis(sulfate). *Acta Cryst E*, v.60, p. i114-i115, 2004.

LIDE, D. R.. *CRC Handbook of chemistry and physics*. 89 th edition. Boca raton: Editora CRC Press, 2009.

LONSDALE, K.. Diamagnetic and paramagnetic anisotropy of crystals. *Davy Faraday Laboratory, Royal Institution*, p. 368-389, 1937.

LUGER, P.. *Modern X-Ray Analysis on Single Crystals: A Practical Guide*. Berlin: De Gruyter, 2014.

MARINOVA, D.; GEORGIEV, M. e STOILOVA, D.. Vibrational behavior of matrix-isolated ions in Tutton compounds. II. Infrared spectroscopic study of NH_4^+ and SO_4^{2-} ions included in copper sulfates and selenates. *Journal of Molecular Structure*, v.938, p. 179-184, 2009.

MARINOVA, D.; GEORGIEV, M. e STOILOVA, D.. Vibrational behavior of matrix-isolated ions in Tutton compounds. III. Infrared spectroscopic study of NH_4^+ and SO_4^{2-} ions included in copper sulfates and selenates. *Vibrational Spectroscopy*, v.53, p. 233-238, 2010.

NAKAMOTO, K.. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. Fourth Edition. New York: Editora John wiley & Sons, 1986.

NASCIMENTO, Rosilene da Silva. *Aplicação de métodos quimiométricos para a determinação de constituintes inorgânicos em leite materno por ICP-MS e ICP-OES*. 2008. 167 folhas. Dissertação (Mestrado em Química – Química Analítica) – DEQUI/UFMG, 2008.

PINHEIRO, Carlo Basílio. *Transformações estruturais dos compostos Cs_2HgBr_4 , LiKSO_4 e $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{ClO}_4$ devido a transições termotrópicas de fase*. 1999. 98 folhas. Tese (Doutorado) UFMG, 1999.

RAJAGOPAL, P. e ARULDHAS, G.. Vibrational spectra of $M_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O/D_2O$ ($M = NH_4$ or K). *Journal of Solid State Chemistry*, v.80, p. 303-307, 1989.

REIJERSE, E. J.; VAN DAM, P. J.; KLAASSEN, A. A. K.; HAGEN, W. R.; VAN BENTUM, P. J. M. e SMITH, G. M.. Concepts in high-frequency EPR – Applications to bio-inorganic systems. *Appl. Magn. Reson.*, v.14, p. 153-167, 1998.

SHANNON, R. D.. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst A*, v.32, p. 751-767, 1976.

SHELDRICK, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, v.64, p. 112-122, 2008.

SHIRRON, P. J. e MCCAMMON, D.. Salt pill design and fabrication for adiabatic demagnetization refrigerators. *Cryogenics*, v.62, p. 163-171, 2014.

SMITH, E. e DENT, G.. *Modern Raman Spectroscopy: A practical approach*. England: John Wiley & Sons, Ltd, 2005.

TAHIROV, T. H. e LU, T. H.. A precise structure redetermination of nickel ammonium sulfate hexahydrate $Ni(H_2O)_6 \cdot 2NH_4 \cdot 2SO_4$. *Acta Cryst C*, v.50, p. 668-669, 1994.

TELLI, L.; HAMMOUCHE, A.; BRAHIMI, B. e DONCKER, R. W. D.. Elaboration of a new anode material for all-solid state Zn/MnO_2 protonic cells. *Journal of Power Sources*, v.103, p. 201-206, 2002.

VANDENABEELE, P.. *Practical Raman spectroscopy: An introduction*. First Edition. Belgium: John wiley & Sons, 2013.

8 - Apêndices

A1 – Grupo de espaço P2₁/c (#14)

P2₁/c

C_{2h}⁵

2/m

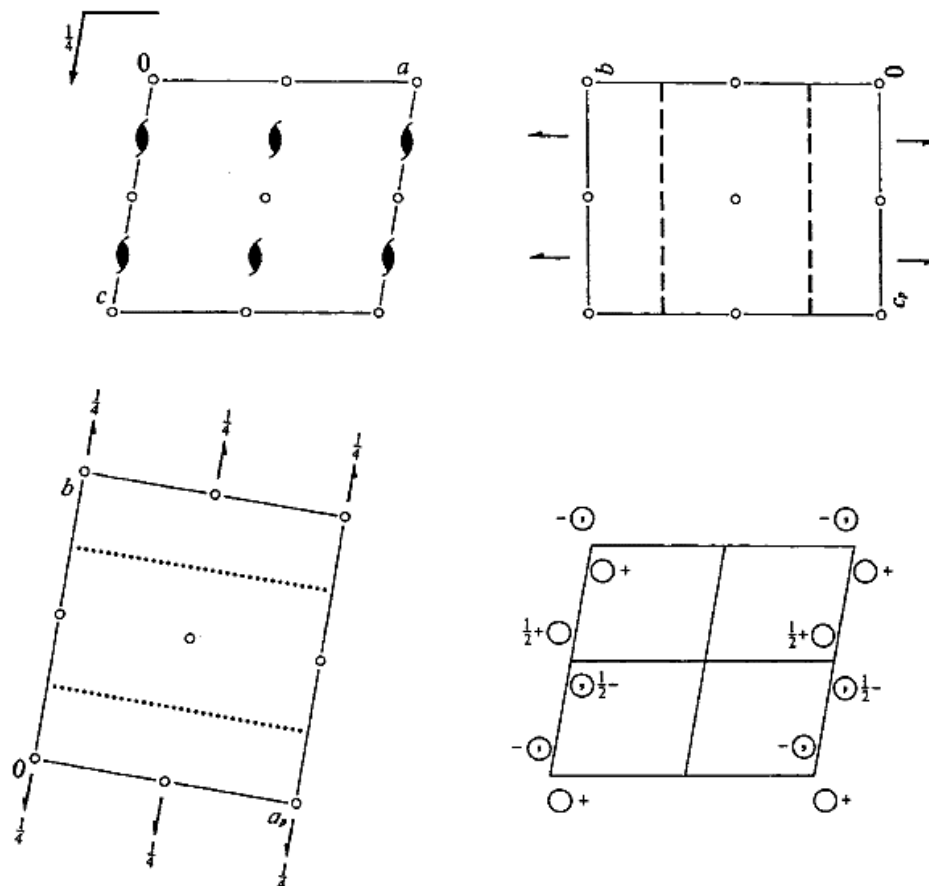
Monoclinic

No. 14

P12₁/c1

Patterson symmetry P12/m1

UNIQUE AXIS b, CELL CHOICE 1



Origin at $\bar{1}$

Asymmetric unit $0 \leq x \leq 1; 0 \leq y \leq 1/4; 0 \leq z \leq 1$

Symmetry operations

(1) 1 (2) $2(0, 1/2, 0)$ $0, y, 1/4$ (3) $\bar{1}$ $0, 0, 0$ (4) c $x, 1/4, z$

Generators selected (1); $t(1, 0, 0)$; $t(0, 1, 0)$; $t(0, 0, 1)$; (2); (3)

Positions

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

Coordinates

Reflection conditions

4 e 1

(1) x, y, z (2) $\bar{x}, y + 1/2, z + 1/2$ (3) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ (4) $x, \bar{y} + 1/2, z + 1/2$

General:

$h0l : l = 2n$

2 $d \bar{1}$	$1/2, 0, 1/2$	$1/2, 1/2, 0$
2 $c \bar{1}$	$0, 0, 1/2$	$0, 1/2, 0$
2 $b \bar{1}$	$1/2, 0, 0$	$1/2, 1/2, 1/2$
2 $a \bar{1}$	$0, 0, 0$	$0, 1/2, 1/2$

$0k0 : k = 2n$
 $00l : l = 2n$
 Special: as above, plus

$hkl : k + l = 2n$

$hkl : k + l = 2n$

$hkl : k + l = 2n$

$hkl : k + l = 2n$

Symmetry of special projections

Along $[001]$ $p2gm$

$\mathbf{a}' = \mathbf{a}_F$ $\mathbf{b}' = \mathbf{b}$

Origin at $0, 0, z$

Along $[100]$ $p2gg$

$\mathbf{a}' = \mathbf{b}$ $\mathbf{b}' = \mathbf{c}_F$

Origin at $x, 0, 0$

Along $[010]$ $p2$

$\mathbf{a}' = 1/2 \mathbf{c}$ $\mathbf{b}' = \mathbf{a}$

Origin at $0, y, 0$

Maximal non-isomorphic subgroups

I	$[2] P1c1(Pc, 7)$	1; 4
	$[2] P12_11(P2_1, 4)$	1; 2
	$[2] P\bar{1}(2)$	1; 3

IIa none

IIb none

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIc $[2] P12_1/c1(\mathbf{a}' = 2\mathbf{a} \text{ or } \mathbf{a}' = 2\mathbf{a}, \mathbf{c}' = 2\mathbf{a} + \mathbf{c})(P2_1/c, 14)$; $[3] P12_1/c1(\mathbf{b}' = 3\mathbf{b})(P2_1/c, 14)$

Minimal non-isomorphic subgroups

I $[2] Pnna(52)$; $[2] Pmna(53)$; $[2] Pcca(54)$; $[2] Pbam(55)$; $[2] Pccn(56)$; $[2] Pbcm(57)$; $[2] Pnmm(58)$; $[2] Pbcn(60)$; $[2] Pbca(61)$; $[2] Pnma(62)$; $[2] Cmce(64)$;

II $[2] A12/m1(C2/m, 12)$; $[2] C12/c1(C2/C, 15)$; $[2] I12/c1(C2/C, 15)$; $[2] P12_1/m1(\mathbf{c}' = 1/2 \mathbf{c})(P2_1/m, 11)$; $[2] P12/c1(\mathbf{b}' = 1/2 \mathbf{b})(P2/c, 13)$;

$P2_1/c$

C^5_{2h}

$2/m$

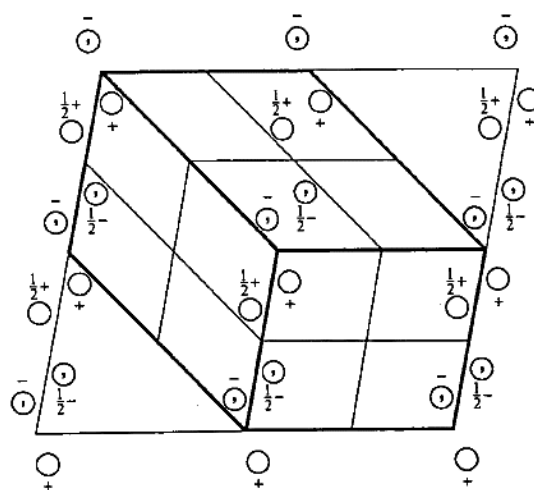
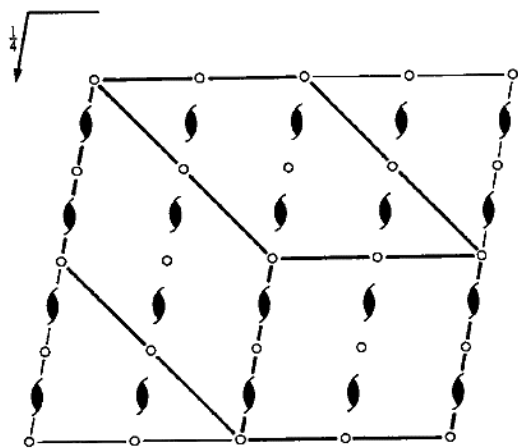
Monoclinic

No. 14

$P12_1/c1$

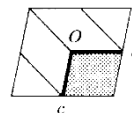
Patterson symmetry $P12/m1$

UNIQUE AXIS b , DIFFERENT CELL CHOICES



P12₁/c1

UNIQUE AXIS b, CELL CHOICE 1



Origin at $\bar{1}$

Asymmetric unit $0 \leq x \leq 1; 0 \leq y \leq 1/4; 0 \leq z \leq 1$

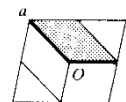
Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; (2); (3)

Positions

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry	Coordinates		Reflection conditions
4 <i>e</i> $\bar{1}$	(1) x, y, z (2) $\bar{x}, y + 1/2, z + 1/2$ (3) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ (4) $x, \bar{y} + 1/2, z + 1/2$		General: $h0l : l = 2n$ $0k0 : k = 2n$ $00l : l = 2n$ Special: as above, plus
2 <i>d</i> $\bar{1}$	$1/2, 0, 1/2$	$1/2, 1/2, 0$	$hkl : k + l = 2n$
2 <i>c</i> $\bar{1}$	$0, 0, 1/2$	$0, 1/2, 0$	$hkl : k + l = 2n$
2 <i>b</i> $\bar{1}$	$1/2, 0, 0$	$1/2, 1/2, 1/2$	$hkl : k + l = 2n$
2 <i>a</i> $\bar{1}$	$0, 0, 0$	$0, 1/2, 1/2$	$hkl : k + l = 2n$

P12₁/n1

UNIQUE AXIS b, CELL CHOICE 2



Origin at $\bar{1}$

Asymmetric unit $0 \leq x \leq 1; 0 \leq y \leq 1/4; 0 \leq z \leq 1$

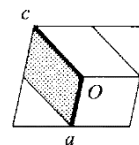
Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; (2); (3)

Positions

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry	Coordinates		Reflection conditions
4 <i>e</i> $\bar{1}$	(1) x, y, z (2) $\bar{x}, y + 1/2, z + 1/2$ (3) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ (4) $x, \bar{y} + 1/2, z + 1/2$		General: $h0l : h + l = 2n$ $0k0 : k = 2n$ $h00 : h = 2n$ $00l : l = 2n$ Special: as above, plus
2 <i>d</i> $\bar{1}$	$1/2, 0, 0$	$0, 1/2, 1/2$	$hkl : h + k + l = 2n$
2 <i>c</i> $\bar{1}$	$1/2, 0, 1/2$	$0, 1/2, 0$	$hkl : h + k + l = 2n$
2 <i>b</i> $\bar{1}$	$0, 0, 1/2$	$1/2, 1/2, 0$	$hkl : h + k + l = 2n$
2 <i>a</i> $\bar{1}$	$0, 0, 0$	$1/2, 1/2, 1/2$	$hkl : h + k + l = 2n$

P12₁/a1

UNIQUE AXIS b, CELL CHOICE 3



Origin at $\bar{1}$

Asymmetric unit $0 \leq x \leq 1; 0 \leq y \leq 1/4; 0 \leq z \leq 1$

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; (2); (3)

Positions

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

Coordinates

Reflection conditions

4 e $\bar{1}$ (1) x, y, z (2) $\bar{x}, y + 1/2, \bar{z} + 1/2$ (3) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ (4) $x + 1/2, \bar{y}, z$

General:

$$h0l : h = 2n$$

$$0k0 : k = 2n$$

$$h00 : h = 2n$$

Special: as above, plus

$$2 d \bar{1} \quad 0, 0, 1/2 \quad 1/2, 1/2, 1/2$$

$$hkl : h + k = 2n$$

$$2 c \bar{1} \quad 1/2, 0, 0 \quad 0, 1/2, 0$$

$$hkl : h + k = 2n$$

$$2 b \bar{1} \quad 1/2, 0, 1/2 \quad 0, 1/2, 1/2$$

$$hkl : h + k = 2n$$

$$2 a \bar{1} \quad 0, 0, 0 \quad 1/2, 1/2, 0$$

$$hkl : h + k = 2n$$

A2 – Arquivos de entrada (*.ins) para refinamento da estrutura

- Cristal de Co

```
TITL exp_6894 (AM1) in P2(1)/c
CELL 0.71073 6.2326 12.5192 9.2508 90.000 106.966 90.000
ZERR 2.00 0.0005 0.0008 0.0006 0.000 0.008 0.000
LATT 1
SYMM -X,1/2+Y,1/2-Z
SFAC N H O S CO
UNIT 4 40 28 4 2
MERG 2
SHEL 20 0.8
FMAP 2
PLAN 10
L.S. 10
WGHT 0.036000 0.470400
FVAR 0.84035 0.50000
N 1 0.358464 0.347755 0.133999 11.00000 0.02902 0.03064 =
0.02865 0.00055 0.01054 0.00147
O1 3 0.050562 0.677111 0.116042 11.00000 0.02112 0.02715 =
0.03933 0.00417 0.01118 0.00407
O2 3 0.213576 0.576621 -0.048047 11.00000 0.05284 0.04399 =
0.01971 -0.00628 0.00397 0.00600
O3 3 0.376549 0.566893 0.219423 11.00000 0.02647 0.02681 =
0.02094 0.00756 0.00526 0.00475
O4 3 0.409694 0.727472 0.087894 11.00000 0.02670 0.02667 =
0.04572 0.00892 0.01333 -0.00199
O5 3 -0.300940 0.068596 0.000080 11.00000 0.02535 0.02361 =
0.02737 0.00280 0.01301 0.00410
O6 3 0.033918 0.111268 -0.162259 11.00000 0.03612 0.02258 =
0.01837 0.00008 0.00771 0.00030
O7 3 0.165445 0.107684 0.170795 11.00000 0.02128 0.03423 =
0.02370 -0.00881 0.00517 0.00004
S 4 0.260038 0.636881 0.092403 11.00000 0.01986 0.01977 =
0.01678 0.00289 0.00439 0.00215
CO 5 0.000000 0.000000 0.000000 11.00000 0.01710 0.01758 =
0.01451 -0.00103 0.00433 0.00058
HA 2 0.237834 0.338406 0.075910 11.00000 -1.20000
HB 2 0.367455 0.413277 0.165642 11.00000 -1.20000
HC 2 0.452831 0.342637 0.084289 11.00000 -1.20000
HD 2 0.388533 0.307669 0.206291 11.00000 -1.20000
H5A 2 -0.324956 0.128497 -0.021779 11.00000 -1.20000
H5B 2 -0.334697 0.065172 0.070042 11.00000 -1.20000
H6A 2 0.013234 0.170736 -0.142236 11.00000 -1.20000
H6B 2 -0.024099 0.098515 -0.246941 11.00000 -1.20000
H7A 2 0.285713 0.094559 0.203832 11.00000 -1.20000
H7B 2 0.111898 0.122017 0.227812 11.00000 -1.20000
HKLF 4
END
```

- Cristal de Ni

```

TITL AM2 in P2(1)/c
CELL 0.71073 6.235985 12.464920 9.183565 90.0000 106.9474 90.0000
ZERR 2.00 0.000321 0.000529 0.000468 0.0000 0.0054 0.0000
LATT 1
SYMM -x, y+1/2, -z+1/2
SFAC N H O S Ni
UNIT 4 40 28 4 2
MERG 2
SHEL 20 0.8
FMAP 2
PLAN 10
L.S. 10
WGHT 0.0277 0.3590
EXTI 0.043659
FVAR 9.45278 0.50000
N 1 0.356551 0.346749 0.134518 11.00000 0.02897 0.02970 =
0.02789 0.00000 0.01041 0.00205
O1 3 0.051746 0.677344 0.116593 11.00000 0.02204 0.02604 =
0.03881 0.00374 0.01075 0.00401
O2 3 0.213541 0.575099 -0.048701 11.00000 0.05117 0.04077 =
0.01820 -0.00622 0.00284 0.00465
O3 3 0.379138 0.567149 0.221100 11.00000 0.02748 0.02701 =
0.01945 0.00713 0.00490 0.00497
O4 3 0.409848 0.727820 0.085797 11.00000 0.02751 0.02482 =
0.04157 0.00773 0.01246 -0.00219
O5 3 -0.299167 0.066164 -0.002354 11.00000 0.02334 0.02199 =
0.02493 0.00200 0.01032 0.00284
O6 3 0.035029 0.109644 -0.160045 11.00000 0.03322 0.02116 =
0.01848 0.00158 0.00777 0.00154
O7 3 0.162359 0.107028 0.167598 11.00000 0.02084 0.02897 =
0.02189 -0.00719 0.00425 -0.00080
S 4 0.261026 0.636650 0.092353 11.00000 0.01981 0.01876 =
0.01563 0.00239 0.00403 0.00153
NI 5 0.000000 0.000000 0.000000 10.50000 0.01671 0.01627 =
0.01354 -0.00073 0.00395 0.00053
HA 2 0.228411 0.340062 0.074160 11.00000 0.05479
HB 2 0.365838 0.413365 0.163468 11.00000 0.05379
HC 2 0.442819 0.338200 0.081463 11.00000 0.05138
HD 2 0.394654 0.307275 0.209265 11.00000 0.05639
H5A2 -0.339958 0.060066 0.067409 11.00000 0.04316
H5B2 -0.316683 0.128547 -0.024482 11.00000 0.03573
H6A2 0.007781 0.169612 -0.140511 11.00000 0.03572
H6B2 -0.029461 0.096777 -0.240139 11.00000 0.04687
H7A2 0.286711 0.091657 0.202024 11.00000 0.03345
H7B2 0.104104 0.118154 0.225031 11.00000 0.04406
HKLF 4
END

```

- Cristal misto

```

TITL am3273k in P2(1)/c
CELL 0.71073 6.2393 12.4543 9.1859 90.000 106.984 90.000
ZERR 2.00 0.0001 0.0002 0.0001 0.000 0.002 0.000
LATT 1
SYMM - X, 1/2 + Y, 1/2 - Z
SFAC N H O S CO NI
UNIT 4 40 28 4 0.6 1.4
MERG 2
SHEL 20 0.74
FMAP 2
PLAN 10
L.S. 10
WGHT 0.0281 0.4104
FVAR 0.25356 0.49470
N 1 0.356974 0.346164 0.134985 11.00000 0.02642 0.02731 =
0.02649 0.00000 0.01022 0.00108
O1 3 0.051748 0.676948 0.115927 11.00000 0.02016 0.02439 =
0.03581 0.00346 0.01068 0.00349
O2 3 0.213377 0.574294 -0.049203 11.00000 0.04638 0.03691 =
0.01715 -0.00561 0.00247 0.00458
O3 3 0.379165 0.566418 0.220808 11.00000 0.02494 0.02430 =
0.01787 0.00654 0.00437 0.00434
O4 3 0.410064 0.727194 0.085338 11.00000 0.02481 0.02243 =
0.03798 0.00737 0.01132 -0.00175
O5 3 -0.299692 0.066944 -0.001516 11.00000 0.02073 0.02042 =
0.02391 0.00217 0.00968 0.00275
O6 3 0.034853 0.110370 -0.160518 11.00000 0.03032 0.02016 =
0.01712 0.00129 0.00681 0.00062
O7 3 0.163289 0.107172 0.169239 11.00000 0.01930 0.02707 =
0.02008 -0.00653 0.00396 -0.00061
S 4 0.261087 0.636004 0.091814 11.00000 0.01782 0.01731 =
0.01446 0.00215 0.00365 0.00147
PART 1
NI 6 0.000000 0.000000 0.000000 20.70000 0.01759 0.01308 =
0.01213 -0.00241 0.00750 0.00044
PART 2
CO 5 0.000000 0.000000 0.000000 -20.30000 0.00942 0.01915 =
0.01337 0.00370 -0.00581 0.00032
PART 0
HA 2 0.226438 0.337219 0.074941 11.00000 0.06111
HB 2 0.364019 0.409744 0.161086 11.00000 0.04076
HC 2 0.453289 0.337168 0.083096 11.00000 0.04846
HD 2 0.391486 0.303411 0.212784 11.00000 0.05377
H5A 2 -0.321941 0.130457 -0.022773 11.00000 0.03308
H5B 2 -0.342635 0.062317 0.071003 11.00000 0.04647
H6A 2 0.016434 0.173243 -0.140608 11.00000 0.03429
H6B 2 -0.034641 0.097200 -0.245399 11.00000 0.03991
H7A 2 0.285321 0.091088 0.205537 11.00000 0.03520
H7B 2 0.104955 0.119760 0.230614 11.00000 0.03868
HKLF 4
END

```


A3 – Posições atômicas

Cristal com Co

Co	Li e Li (2004)				Este trabalho			
	x	y	z	U _{iso}	x	y	z	U _{iso}
	0,0000	0,0000	0,0000	0,02030(17)	0,0000	0,0000	0,0000	0,01652(13)
S	0,7397(1)	0,3631(0)	0,9076(1)	0,02279(19)	0,7399(8)	0,3631(2)	0,9076(1)	0,01906(15)
N	0,6433(5)	0,6520(2)	0,8666(3)	0,0320(6)	0,6416(4)	0,6522(2)	0,8660(4)	0,0290(3)
O1	0,9497(3)	0,3229(2)	0,8843(2)	0,0332(5)	0,9494(3)	0,3228(3)	0,8839(3)	0,0287(9)
O2	0,7863(4)	0,4233(2)	0,0481(2)	0,0446(6)	0,7863(3)	0,4233(2)	0,0480(2)	0,0404(5)
O3	0,6230(3)	0,4330(2)	0,7806(2)	0,0290(5)	0,6234(3)	0,4331(1)	0,7805(2)	0,0251(6)
O4	0,5905(3)	0,2723(2)	0,9121(2)	0,0367(5)	0,5903(3)	0,2725(2)	0,9121(2)	0,0325(5)
O5	0,3008(3)	0,9315(2)	0,9994(2)	0,0280(5)	0,3009(3)	0,9314(1)	0,9999(2)	0,0243(8)
O6	0,0335(4)	0,1112(2)	0,8381(2)	0,0295(5)	0,0338(3)	0,1112(1)	0,8377(2)	0,0258(5)
O7	0,8348(3)	0,8923(2)	0,8292(2)	0,0301(5)	0,8344(3)	0,8923(1)	0,8291(2)	0,0267(4)
HA	0,766(7)	0,660(3)	0,923(4)	0,04800	0,762(7)	0,660(9)	0,924(3)	0,01982
HB	0,636(6)	0,589(3)	0,831(4)	0,04800	0,632(4)	0,586(3)	0,833(3)	0,01982
HC	0,549(6)	0,662(3)	0,912(4)	0,04800	0,547(4)	0,657(2)	0,915(4)	0,01982
HD	0,600(6)	0,691(3)	0,793(4)	0,04800	0,611(4)	0,691(2)	0,794(3)	0,01982
H5A	0,324(6)	0,867(9)	0,029(3)	0,04200	0,325(4)	0,871(21)	0,021(9)	0,01982
H5B	0,338(6)	0,937(2)	0,920(2)	0,04200	0,335(8)	0,934(6)	0,930(3)	0,01982
H6A	0,014(5)	0,174(5)	0,861(3)	0,04400	0,013(4)	0,170(9)	0,858(3)	0,01982
H6B	0,962(5)	0,101(2)	0,747(7)	0,04400	0,976(4)	0,098(2)	0,753(3)	0,01982
H7A	0,700(2)	0,905(3)	0,789(3)	0,04500	0,713(4)	0,905(2)	0,795(6)	0,01982
H7B	0,898(5)	0,875(3)	0,766(3)	0,04500	0,888(4)	0,878(6)	0,772(8)	0,01982

Cristal com Ni

Ni	Tahirov et al. (1994)				Este trabalho			
	x	y	z	U _{iso}	x	y	z	U _{iso}
	0,0000	0,0000	0,0000	0,017(4)	0,0000	0,0000	0,0000	0,016(1)
S	0,73892(1)	0,36330(4)	0,90768(4)	0,01(9)	0,73897(7)	0,36335(3)	0,90765(4)	0,01(8)
N	0,6440(6)	0,6531(08)	0,8650(8)	0,03(1)	0,6434(5)	0,6532(52)	0,8654(8)	0,02(8)
O1	0,9482(7)	0,32243(1)	0,8832(8)	0,04(1)	0,9482(5)	0,32266(1)	0,8834(1)	0,02(8)
O2	0,7863(6)	0,42460(15)	0,0490(8)	0,03(1)	0,7864(6)	0,4249(12)	0,0487(1)	0,03(8)
O3	0,6208(7)	0,43309(1)	0,7789(8)	0,03(3)	0,6208(6)	0,43285(1)	0,7789(1)	0,02(5)
O4	0,5897(7)	0,27224(1)	0,9142(8)	0,02(7)	0,5901(5)	0,27218(1)	0,9142(2)	0,03(0)
O5	0,2993(3)	0,93333(12)	0,99796(8)	0,02(5)	0,2991(7)	0,93384(11)	0,99765(2)	0,02(3)
O6	0,0342(7)	0,10969(9)	0,83986(8)	0,02(6)	0,0350(3)	0,10964(1)	0,83995(2)	0,02(4)
O7	0,8378(7)	0,89320(9)	0,8319(8)	0,02(6)	0,8376(4)	0,89297(1)	0,8324(2)	0,02(4)
HA	0,789	0,670	0,923	-	0,771(5)	0,660(2)	0,925(3)	0,054(8)
HB	0,626	0,581	0,836	-	0,634(4)	0,586(3)	0,836(3)	0,053(7)
HC	0,547	0,665	0,921	-	0,557(5)	0,661(2)	0,918(3)	0,050(1)
HD	0,597	0,695	0,775	-	0,605(4)	0,692(3)	0,790(3)	0,050(6)
H5A	0,332	0,940	0,913	-	0,339(4)	0,939(2)	0,932(3)	0,043(7)
H5B	0,319	0,862	0,033	-	0,316(4)	0,871(2)	0,024(6)	0,035(7)
H6A	0,002	0,177	0,864	-	0,007(4)	0,169(2)	0,859(2)	0,035(7)
H6B	0,947	0,094	0,740	-	0,970(5)	0,096(2)	0,759(3)	0,046(8)
H7A	0,685	0,912	0,786	-	0,713(3)	0,908(9)	0,797(2)	0,033(4)
H7B	0,900	0,882	0,755	-	0,895(5)	0,8818(2)	0,774(3)	0,044(1)

A4 – Arquivos com informações cristalográficas (Cif Tables)

- Cristal de Co (código am1)

Table 1. Crystal data and structure refinement for am1.

Identification code	shelx
Empirical formula	Co H ₂₀ N ₂ O ₁₄ S ₂
Formula weight	395.23
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 21/c
Unit cell dimensions	a = 6.2326(5) Å alpha = 90 deg. b = 12.5192(8) Å beta = 106.966(8) deg. c = 9.2508(6) Å gamma = 90 deg.
Volume	690.40(9) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.901 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.617 mm ⁻¹
F(000)	410
Crystal size	? x ? x ? mm
Theta range for data collection	2.819 to 26.321 deg.
Limiting indices	-7<=h<=7, -15<=k<=15, -11<=l<=11
Reflections collected / unique	8199 / 1408 [R(int) = 0.0381]
Completeness to theta = 25.242	100.0 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	1408 / 0 / 119
Goodness-of-fit on F ²	1.046
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0261, wR2 = 0.0641
R indices (all data)	R1 = 0.0303, wR2 = 0.0686
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.332 and -0.468 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for am1. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
N	3584(4)	3478(2)	1340(3)	29(1)
O(1)	506(3)	6771(1)	1160(2)	29(1)
O(2)	2136(3)	5766(2)	-480(2)	40(1)
O(3)	3765(2)	5669(1)	2194(2)	25(1)
O(4)	4097(3)	7275(1)	879(2)	33(1)
O(5)	-3010(3)	686(1)	1(2)	24(1)
O(6)	339(3)	1113(1)	-1622(2)	26(1)
O(7)	1655(3)	1077(1)	1708(2)	27(1)
S	2600(1)	6369(1)	924(1)	19(1)
Co	0	0	0	17(1)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [deg] for am1.

O(1)-S	1.4738(16)
O(2)-S	1.4565(17)
O(3)-S	1.4758(14)
O(4)-S	1.4768(16)
O(5)-Co	2.0634(15)
O(6)-Co	2.1032(15)
O(7)-Co	2.1039(16)
Co-O(5)#1	2.0634(15)
Co-O(6)#1	2.1032(15)
Co-O(7)#1	2.1039(16)
O(2)-S-O(1)	110.82(11)
O(2)-S-O(3)	109.04(10)
O(1)-S-O(3)	109.65(9)

O(2)-S-O(4)	109.59(11)
O(1)-S-O(4)	109.62(9)
O(3)-S-O(4)	108.08(9)
O(5)#1-Co-O(5)	180.00(9)
O(5)#1-Co-O(6)	89.70(7)
O(5)-Co-O(6)	90.30(7)
O(5)#1-Co-O(6)#1	90.30(7)
O(5)-Co-O(6)#1	89.70(7)
O(6)-Co-O(6)#1	180.0
O(5)#1-Co-O(7)#1	88.83(7)
O(5)-Co-O(7)#1	91.17(7)
O(6)-Co-O(7)#1	91.01(7)
O(6)#1-Co-O(7)#1	88.99(7)
O(5)#1-Co-O(7)	91.17(7)
O(5)-Co-O(7)	88.83(7)
O(6)-Co-O(7)	88.98(7)
O(6)#1-Co-O(7)	91.01(7)
O(7)#1-Co-O(7)	180.0

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x,-y,-z

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for am1. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
N	29(1)	31(1)	29(1)	1(1)	11(1)	2(1)
O(1)	21(1)	27(1)	39(1)	4(1)	11(1)	4(1)
O(2)	53(1)	44(1)	20(1)	-6(1)	4(1)	6(1)
O(3)	26(1)	27(1)	21(1)	7(1)	5(1)	5(1)
O(4)	27(1)	27(1)	46(1)	9(1)	13(1)	-2(1)
O(5)	25(1)	24(1)	28(1)	3(1)	13(1)	4(1)

O(6)	36(1)	23(1)	18(1)	0(1)	8(1)	0(1)
O(7)	21(1)	34(1)	24(1)	-9(1)	5(1)	0(1)
S	20(1)	20(1)	17(1)	3(1)	4(1)	2(1)
Co	17(1)	18(1)	15(1)	-1(1)	4(1)	1(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for am1.

	x	y	z	U(eq)
HA	2370(50)	3390(20)	760(30)	20
HB	3670(40)	4140(20)	1660(30)	20
HC	4520(40)	3426(19)	850(30)	20
HD	3890(40)	3080(20)	2050(30)	20
H(5A)	-3250(40)	1280(20)	-220(30)	20
H(5B)	-3360(40)	653(19)	700(30)	20
H(6A)	130(40)	1710(20)	-1420(30)	20
H(6B)	-240(40)	987(19)	-2460(30)	20
H(7A)	2860(50)	944(19)	2040(30)	20
H(7B)	1120(40)	1219(19)	2270(30)	20

- Cristal de Ni (código am2)

Table 1. Crystal data and structure refinement for am2.

Identification code	shelx
Empirical formula	H ₂₀ N ₂ Ni O ₁₄ S ₂
Formula weight	395.01
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 \AA
Crystal system, space group	Monoclinic, P 21/c
Unit cell dimensions	a = 6.2360(3) \AA alpha = 90 deg. b = 12.4649(5) \AA beta = 106.947(5) deg. c = 9.1836(5) \AA gamma = 90 deg.
Volume	682.85(6) \AA ³
Z, Calculated density	2, 1.921 Mg/m ³

Absorption coefficient 1.799 mm⁻¹
 F(000) 412
 Crystal size ? x ? x ? mm
 Theta range for data collection 2.837 to 26.366 deg.
 Limiting indices -7<=h<=7, -15<=k<=15, -11<=l<=11
 Reflections collected / unique 7959 / 1398 [R(int) = 0.0418]
 Completeness to theta = 25.242 100.0 %
 Refinement method Full-matrix least-squares on F²
 Data / restraints / parameters 1398 / 0 / 130
 Goodness-of-fit on F² 1.054
 Final R indices [I>2sigma(I)] R1 = 0.0213, wR2 = 0.0545
 R indices (all data) R1 = 0.0223, wR2 = 0.0551
 Extinction coefficient 0.044(2)
 Largest diff. peak and hole 0.288 and -0.305 e.A⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for am2. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
N	3566(3)	3468(2)	1345(2)	28(1)
O(1)	517(2)	6773(1)	1166(2)	29(1)
O(2)	2135(3)	5751(1)	-487(1)	38(1)
O(3)	3791(2)	5672(1)	2211(1)	25(1)
O(4)	4098(2)	7278(1)	858(2)	31(1)
O(5)	-2992(2)	662(1)	-24(2)	23(1)
O(6)	350(2)	1096(1)	-1601(2)	24(1)
O(7)	1624(3)	1070(1)	1676(2)	24(1)
S	2610(1)	6367(1)	924(1)	18(1)
Ni	0	0	0	16(1)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [deg] for am2.

O(1)-S	1.4763(13)
O(2)-S	1.4597(13)
O(3)-S	1.4776(12)
O(4)-S	1.4795(13)
O(5)-Ni	2.0341(12)
O(6)-Ni	2.0647(12)
O(7)-Ni	2.0653(12)
Ni-O(5)#1	2.0341(12)
Ni-O(6)#1	2.0647(12)
Ni-O(7)#1	2.0652(12)
O(2)-S-O(1)	110.78(9)
O(2)-S-O(3)	109.08(8)
O(1)-S-O(3)	109.70(7)
O(2)-S-O(4)	109.57(8)

O(1)-S-O(4)	109.56(8)
O(3)-S-O(4)	108.10(8)
O(5)#1-Ni-O(5)	180.0
O(5)#1-Ni-O(6)#1	90.63(6)
O(5)-Ni-O(6)#1	89.37(6)
O(5)#1-Ni-O(6)	89.37(6)
O(5)-Ni-O(6)	90.63(6)
O(6)#1-Ni-O(6)	180.0
O(5)#1-Ni-O(7)#1	89.71(6)
O(5)-Ni-O(7)#1	90.29(6)
O(6)#1-Ni-O(7)#1	88.41(6)
O(6)-Ni-O(7)#1	91.59(6)
O(5)#1-Ni-O(7)	90.29(6)
O(5)-Ni-O(7)	89.71(6)
O(6)#1-Ni-O(7)	91.59(6)
O(6)-Ni-O(7)	88.41(6)
O(7)#1-Ni-O(7)	180.0

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x,-y,-z

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for am2. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U11 + \dots + 2 h k a^* b^* U12]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
N	29(1)	30(1)	28(1)	0(1)	10(1)	2(1)
O(1)	22(1)	26(1)	39(1)	4(1)	11(1)	4(1)
O(2)	51(1)	41(1)	18(1)	-6(1)	3(1)	5(1)
O(3)	28(1)	27(1)	20(1)	7(1)	5(1)	5(1)
O(4)	28(1)	25(1)	42(1)	8(1)	13(1)	-2(1)
O(5)	23(1)	22(1)	25(1)	2(1)	10(1)	3(1)
O(6)	33(1)	21(1)	19(1)	2(1)	8(1)	2(1)
O(7)	21(1)	29(1)	22(1)	-7(1)	4(1)	-1(1)
S	20(1)	19(1)	16(1)	2(1)	4(1)	2(1)
Ni	17(1)	16(1)	14(1)	-1(1)	4(1)	1(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for am2.

	x	y	z	U(eq)
HA	2280(60)	3400(20)	740(30)	55(8)
HB	3660(50)	4130(30)	1630(30)	54(8)
HC	4430(50)	3380(20)	810(30)	51(8)
HD	3950(50)	3070(20)	2090(40)	56(8)
H(5A)	-3400(40)	600(20)	670(30)	43(7)
H(5B)	-3170(40)	1290(20)	-240(30)	36(6)
H(6A)	80(40)	1700(20)	-1410(30)	36(6)
H(6B)	-290(50)	970(20)	-2400(30)	47(8)

H(7A)	2870(50)	917(19)	2020(30)	33(6)
H(7B)	1040(50)	1180(20)	2250(30)	44(8)

- Cristal misto (código am3273k)

Table 1. Crystal data and structure refinement for am3273k.

Identification code	shelx
Empirical formula	Co _{0.30} H ₂₀ N ₂ Ni _{0.70} O ₁₄ S ₂
Formula weight	395.07
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 21/c
Unit cell dimensions	a = 6.23930(10) Å alpha = 90 deg. b = 12.4543(2) Å beta = 106.984(2) deg. c = 9.18590(10) Å gamma = 90 deg.
Volume	682.669(19) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.922 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.750 mm ⁻¹
F(000)	411
Crystal size	? x ? x ? mm
Theta range for data collection	2.837 to 28.690 deg.
Limiting indices	-8<=h<=8, -16<=k<=16, -12<=l<=12
Reflections collected / unique	58648 / 1754 [R(int) = 0.0408]
Completeness to theta = 25.242	100.0 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	1754 / 0 / 135
Goodness-of-fit on F ²	1.017
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0193, wR2 = 0.0505
R indices (all data)	R1 = 0.0211, wR2 = 0.0517
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.288 and -0.506 e.Å ⁻³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for am3273k. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
N	3570(2)	3462(1)	1350(2)	26(1)
O(1)	517(2)	6770(1)	1159(1)	26(1)
O(2)	2134(2)	5743(1)	-492(1)	35(1)
O(3)	3792(2)	5664(1)	2208(1)	23(1)
O(4)	4101(2)	7272(1)	853(1)	28(1)
O(5)	-2997(2)	669(1)	-15(1)	21(1)
O(6)	349(2)	1104(1)	-1605(1)	23(1)
O(7)	1633(2)	1072(1)	1692(1)	23(1)
S	2611(1)	6360(1)	918(1)	17(1)
Ni	0	0	0	14(1)
Co	0	0	0	16(2)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [deg] for am3273k.

O(1)-S	1.4779(10)
O(2)-S	1.4601(11)
O(3)-S	1.4792(9)
O(4)-S	1.4798(10)
O(5)-Co	2.0437(9)
O(5)-Ni	2.0437(9)
O(6)-Co	2.0732(10)
O(6)-Ni	2.0732(10)
O(7)-Co	2.0763(10)
O(7)-Ni	2.0763(10)
Ni-O(5)#1	2.0436(9)
Ni-O(6)#1	2.0732(10)
Ni-O(7)#1	2.0763(10)

Co-O(5)#1	2.0436(9)
Co-O(6)#1	2.0732(10)
Co-O(7)#1	2.0763(10)
O(2)-S-O(1)	110.76(7)
O(2)-S-O(3)	109.09(6)
O(1)-S-O(3)	109.71(6)
O(2)-S-O(4)	109.63(7)
O(1)-S-O(4)	109.53(6)
O(3)-S-O(4)	108.07(6)
O(5)#1-Ni-O(5)	180.0
O(5)#1-Ni-O(6)#1	90.60(4)
O(5)-Ni-O(6)#1	89.40(4)
O(5)#1-Ni-O(6)	89.40(4)
O(5)-Ni-O(6)	90.60(4)
O(6)#1-Ni-O(6)	180.0
O(5)#1-Ni-O(7)#1	89.47(4)
O(5)-Ni-O(7)#1	90.53(4)
O(6)#1-Ni-O(7)#1	88.61(4)
O(6)-Ni-O(7)#1	91.39(4)
O(5)#1-Ni-O(7)	90.53(4)
O(5)-Ni-O(7)	89.47(4)
O(6)#1-Ni-O(7)	91.39(4)
O(6)-Ni-O(7)	88.61(4)
O(7)#1-Ni-O(7)	180.0
O(5)#1-Co-O(5)	180.0
O(5)#1-Co-O(6)#1	90.60(4)
O(5)-Co-O(6)#1	89.40(4)
O(5)#1-Co-O(6)	89.40(4)
O(5)-Co-O(6)	90.60(4)
O(6)#1-Co-O(6)	180.0
O(5)#1-Co-O(7)#1	89.47(4)
O(5)-Co-O(7)#1	90.53(4)
O(6)#1-Co-O(7)#1	88.61(4)

O(6)-Co-O(7)#1	91.39(4)
O(5)#1-Co-O(7)	90.53(4)
O(5)-Co-O(7)	89.47(4)
O(6)#1-Co-O(7)	91.39(4)
O(6)-Co-O(7)	88.61(4)
O(7)#1-Co-O(7)	180.0

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x,-y,-z

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for am3273k. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
N	26(1)	27(1)	26(1)	0(1)	10(1)	1(1)
O(1)	20(1)	24(1)	36(1)	4(1)	11(1)	4(1)
O(2)	46(1)	37(1)	17(1)	-6(1)	2(1)	5(1)
O(3)	25(1)	24(1)	18(1)	7(1)	4(1)	4(1)
O(4)	25(1)	22(1)	38(1)	7(1)	11(1)	-2(1)
O(5)	21(1)	20(1)	24(1)	2(1)	10(1)	3(1)
O(6)	30(1)	20(1)	17(1)	1(1)	7(1)	1(1)
O(7)	19(1)	27(1)	20(1)	-7(1)	4(1)	-1(1)
S	18(1)	17(1)	14(1)	2(1)	4(1)	1(1)
Ni	18(1)	13(1)	12(1)	-2(1)	7(1)	0(1)
Co	9(2)	19(4)	13(3)	4(2)	-6(2)	0(2)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for am3273k.

	x	y	z	U(eq)
HA	2260(50)	3370(20)	750(30)	61(7)

HB	3640(40)	4100(20)	1610(30)	41(6)
HC	4530(40)	3372(19)	830(30)	48(6)
HD	3910(40)	3030(20)	2130(30)	54(7)
H(5A)	-3220(30)	1305(18)	-230(20)	33(5)
H(5B)	-3430(40)	623(19)	710(30)	46(6)
H(6A)	160(30)	1732(18)	-1410(20)	34(5)
H(6B)	-350(40)	972(18)	-2450(30)	40(6)
H(7A)	2850(40)	911(17)	2060(20)	35(5)
H(7B)	1050(40)	1198(17)	2310(30)	39(6)
