

# Determinação da localização do íon $K^+$ na estrutura do $K_nFe_k[Fe(CN)_6]_l \cdot mH_2O$ por difração de raios X com luz síncrotron

Grazielle de Oliveira Setti<sup>1\*</sup> (PG), Paulo Roberto Bueno<sup>1</sup> (PQ), Fabio Furlan Ferreira<sup>2</sup> (PQ)

\*grazielle\_setti@yahoo.com.br

<sup>1</sup> Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista - UNESP, C. Postal 355, 14800-900, Araraquara, SP.

<sup>2</sup> Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, C. Postal 6192, 13083-970, Campinas, SP

Palavras Chave: Hexacianoferratos, Azul da Prússia, DRX

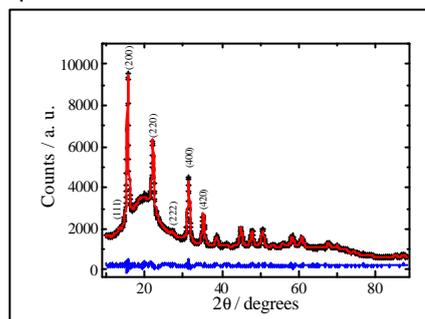
## Introdução

Materiais do tipo metal-hexacianoferratos, com fórmula geral  $A_nM_k[Fe(CN)_6]_l \cdot mH_2O$  (com A=metal alcalino e M=átomo metálico) têm sido largamente estudados há muitas décadas. O composto mais comum é o chamado azul da Prússia (AZP) em que M=Fe na fórmula geral. Este composto apresenta propriedades importantes como eletroatividade, eletrocromismo e fotomagnetismo. Estudos recentes discutem a ocorrência de um *changeover* (mudanças configuracionais que conduzem a variações nas propriedades de compostos desse tipo) durante a variação composicional *in situ* do composto, bem como o papel dos íons  $K^+$ ,  $H^+$  e  $H_3O^+$  nesse *changeover*<sup>1</sup>. Esse trabalho discute a localização do íon  $K^+$  na estrutura do composto e as diferenças entre a estrutura do AZP que contém esse íon e a do AZP que não o possui. O material estudado foi obtido na forma de filme por eletrossíntese sobre eletrodo de Pt<sup>1</sup> e raspado para obtenção do pó. Foram realizadas medidas de difração de raios X (DRX) no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas – SP).

## Resultados e Discussão

Herren *et al.*<sup>2</sup> realizaram medidas de difração de nêutrons no AZP que não contém metal alcalino e a partir destas medidas obtiveram o modelo para a água estrutural no AZP. Nesse modelo o composto possui estrutura cúbica com  $Fe^{3+}$  e  $Fe^{2+}$  rodeados octaedricamente por grupos  $-NC$  e  $-CN$ , respectivamente. Notou-se a existência de vacâncias de  $Fe(CN)_6$ , que podem ser ocupadas por moléculas de água que se coordenam ao átomo de  $Fe^{3+}$ . Este modelo foi utilizado para comparação com os dados obtidos nesse trabalho. A Figura 1 apresenta o difratograma obtido com o material após o refinamento de Rietveld. Com as informações do refinamento, foi obtido um modelo estrutural para o material analisado, que é estruturalmente parecido com o de Herren *et al.* Alguns trabalhos da literatura discutem a possibilidade de o  $K^+$  ocupar posições intersticiais no centro do cubo<sup>3</sup>. No entanto, encontrou-se que o íon  $K^+$  ocupa a posição 24e (0.2988, 0, 0) em vacâncias de  $Fe(CN)_6$ , ao redor das águas coordenadas ao  $Fe^{3+}$ . Observou-se que o íon

$K^+$  e um átomo de O (0.1871, 0, 0) ocupam a posição 24e. No entanto, a posição de ambos é bem diferente, indicando que a presença do íon  $K^+$  causa uma pequena desordem na sub-estrutura de água.



**Figura 1:** Perfil do refinamento de Rietveld do  $K_nFe_k[Fe(CN)_6]_l \cdot mH_2O$ .

A tabela 1 apresenta as distancias interatômicas do modelo de Herren *et al.* e do modelo proposto nesse trabalho. Observam-se algumas diferenças nesses valores, que correspondem às distorções causadas pela entrada do íon  $K^+$  na estrutura.

**Tabela 1:** Distâncias interatômicas e algumas características do AZP sem e com íon  $K^+$  (Å)

	$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot mH_2O$	$K_nFe_k[Fe(CN)_6]_l \cdot mH_2O$
Fe(III)-N	2.0322(2)	2.0553(2)
Fe(III)-	2.0987(2)	1.9053(2)
Fe(II)-C	1.8423(2)	1.8689(2)
C-N	1.2158(1)	1.1661(1)
C-O(24e)	1.1493(1)	1.3161(2)
O(8c)-	1.1042(1)	1.04610(9)
O(32f)-	1.8032(2)	1.7083(1)
Fe(II)-C	----	3.0421(4)
Fe(II)-K	----	2.0483(2)

## Conclusões

O íon  $K^+$  posiciona-se próximo aos sítios ocupados por moléculas de  $H_2O$  coordenadas da estrutura do AZP.

## Agradecimentos

Ao LNLS pelas medidas de DRX e à FAPESP pelo apoio financeiro.

<sup>1</sup> Gimenez-Romero, D.; Bueno, P. R. *et al.*, *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 2715.

<sup>2</sup> Herren, F. *et al.*, *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 956.

<sup>3</sup> Feldman, B. J.; Murray, R. W. *Anal. Chem.* **1986**, 58, 2844.