

O papel do íon K^+ e das vacâncias de $Fe(CN)_6$ durante a variação composicional *in situ* do azul da Prússia ($K_hFe_k[Fe(CN)_6]_l \cdot mH_2O$)

Grazielle de Oliveira Setti^{1*} (PG), Paulo Roberto Bueno¹ (PQ), Fabio Furlan Ferreira² (PQ)

*grazielle_setti@yahoo.com.br

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

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

Palavras Chave: Hexacianoferratos, Azul da Prússia, DRX

Introdução

O azul da Prússia (AZP), composto mais comum entre os hexacianoferratos, tem fórmula geral $A_hFe_k[Fe(CN)_6]_l \cdot mH_2O$ (A = metal alcalino, nesse trabalho, $A = K^+$). Esse composto é de grande interesse devido a uma série de propriedades que possui, como eletroatividade e eletrocromismo. 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*¹. O AZP foi obtido na forma de filme sobre Pt conforme descrito na referência¹. Foram realizadas medidas de difração de raios X (DRX) no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas – SP).

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos com o refinamento de Rietveld permitiram a construção de um modelo esquemático para o AZP que possui K^+ em sua estrutura. Foi encontrado que o íon K^+ se localiza ao redor das moléculas de água estrutural (posição 24e) que se coordenam ao Fe^{3+} , ocupando vacâncias de $Fe(CN)_6$ da estrutura. Os resultados obtidos permitiram também determinar uma estequiometria média do AZP estudado. A Tabela 1 apresenta o valor estequiométrico médio de cada átomo da estrutura.

Tabela 1: valores estequiométricos médios dos átomos da estrutura do AZP.

K	2.292
Fe(III)	4
Fe(II)	3.002
C	18.013
N	18.013
O	13.368

Desses valores tem-se que a fórmula do composto pode ser escrita como $K_{2.3}Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot mH_2O$ e que a razão $k/l = 1,332(2)$, o que confirma que as moléculas de água ocupam as posições vazias do N e valida o mecanismo de troca iônica durante a variação composicional¹. A razão k/l também revela uma quantidade de vacâncias de $Fe(CN)_6$ equivalente a aproximadamente 25-30% das posições totais. O *changeover* ocorre exatamente quando há um pico de

corrente durante a variação composicional *in situ*. Ele não é acompanhado por uma variação de massa¹, embora esteja indiretamente envolvido com a entrada de íons K^+ , como foi observado por resultados de medidas eletrogravimétricas¹. Por isso, nesse trabalho é proposta uma descrição mais precisa para o mecanismo envolvido com o *changeover*. Até o ponto do *changeover* há uma injeção de 25-30% da carga que entra na estrutura durante a variação composicional. Essa carga é compensada por K^+ , H^+ e H_3O^+ . Nas vacâncias de $Fe(CN)_6$ devem existir estruturas do tipo $Fe^{+3}(NC)_{6-x} \cdot xH_2O$. Neste ponto, podemos assumir que a razão $[Fe^{3+}(CN)_6]_{k-n} / [Fe^{2+}(CN)_6]_n$ varia aleatoriamente durante a variação de ne^- , isto é, não há posição estrutural energeticamente favorável para os elétrons na conversão de Fe^{3+} para Fe^{2+} nas posições octaédricamente coordenadas pelo N. Assim, a mudança na valência do íon ferro ocorre provavelmente no $Fe^{3+}_k(CN)_{6-x} \cdot xH_2O$, nas vacâncias onde o íon K^+ se localiza ao redor das águas coordenadas. Quando 25-30% da carga é injetada, o estado eletrônico local dessas posições muda para $Fe^{+3}_{k-n}Fe^{2+}_n(CN)_{6-x} \cdot xH_2O$. É nesse ponto que ocorre o pico de corrente na estabilização do AZP. Com base nisso, atribui-se o *changeover* a essa conversão eletrônica Fe^{3+}/Fe^{2+} . Estruturalmente, o *changeover* pode ser descrito como uma mudança na composição do $K_hFe_k[Fe(CN)_6]_l \cdot mH_2O$ para uma nova composição próxima a $A_hFe^{3+}_{k-0,25}Fe^{2+}_{0,25}[Fe(CN)_6]_l \cdot mH_2O$, no qual existe uma desordem estrutural localizada, ou seja, $Fe^{2+}_{0,25}(CN)_{6-x} \cdot xH_2O$.

Conclusões

O *changeover* se deve a uma conversão eletrônica da estrutura, e não depende de compensação de carga acompanhada de variação de massa (íon K^+). As vacâncias de $Fe(CN)_6$ possuem papel importante, pois estão relacionadas à conversão.

Agradecimentos

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

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