

ESTUDO DA ELECTRODEPOSIÇÃO DE FILMES SÓLIDOS DE  $\text{Fe}^x\text{Fe}^y(\text{CN})_6$   
( $x = \text{II}$  ou  $\text{III}$ ;  $y = \text{II}$  ou  $\text{III}$ ;  $x \geq y$ ) POR VOLTAMETRIA CÍCLICA

R. M. Gonçalves, H. Kellawi\* e D. R. Rosseinsky\*\*

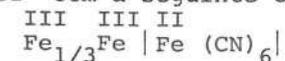
CECUL - Instituto Bento da Rocha Cabral  
Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa

Os Hexacianoferratos de ferro são compostos conhecidos e estudados há longos anos mas as suas características químicas sempre se mostraram de difícil explicação.

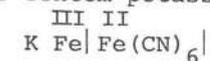
De entre estes compostos (Tabela 1) é possível identificar, por simples observação da cor, os conhecidos:

- hexacianoferrato (II) de ferro (III) e hexacianoferrato (III) de ferro (II) designados antigamente por azul da Prússia e azul de Turnbull, respectivamente. Hoje em dia reconhece-se que estas duas fórmulas correspondem ao mesmo composto já que a passagem de um electrão do Fe(II) para o Fe(III), para dentro ou para fora da esfera de coordenação, é espontânea.

Consideram-se, no entanto, duas formas de azul da Prússia: o "insolúvel" com a seguinte composição:



e o "solúvel" que contém potássio:



A designação "solúvel" e "insolúvel" está vulgarizada mas é incorrecta. Com ela apenas se pretende significar "peptizável" e

-----  
\* Universidade de Damasco - Síria

\*\* Universidade de Exeter - Grã-Bretanha

"não peptizável", pois o grau de solubilidade é praticamente igual nos dois compostos.

- hexacianoferrato (II) de ferro (II), geralmente designado por branco da Prússia, embora na realidade seja incolor.

- hexacianoferrato (III) de ferro (III), o castanho da Prússia e, ainda,

- o verde da Prússia ou verde de Berlim, como também é designado, de composição ainda discutível mas que vários factos levam a admitir tratar-se de uma mistura de 1/3 de azul da Prússia e 2/3 de castanho da Prússia.

TABELA 1

HEXACIANOFERRATOS	
$\begin{matrix} \text{III II} \\ \{ \text{Fe}   \text{Fe} (\text{CN})_6   \}^- \end{matrix}$	AZUL DA PRÚSSIA
$\begin{matrix} \text{II III} \\ \{ \text{Fe}   \text{Fe} (\text{CN})_6   \}^- \end{matrix}$	
$\begin{matrix} \text{II II} \\ \{ \text{Fe}   \text{Fe} (\text{CN})_6   \}^{2-} \end{matrix}$	BRANCO DA PRÚSSIA
$\begin{matrix} \text{IIIIII} \\ \text{Fe}   \text{Fe} (\text{CN})_6   \end{matrix}$	CASTANHO DA PRÚSSIA
$\begin{matrix} \text{III II} & - & \text{IIIIII} \\ \{ \text{Fe}   \text{Fe} (\text{CN})_6   \} & 1/3 & \{ \text{Fe}   \text{Fe} (\text{CN})_6   \} & 2/3 \end{matrix}$	VERDE DA PRÚSSIA

Na última década verificou-se um ressurgimento de interesse do estudo destes compostos. Por exemplo,

- A. Ludi e col., Inorg. Chem., 16, 2704 (1977), sob o ponto de vista estrutural,

- A. K. Bonnette Jr. e col., Inorg. Chem., 10, 1613 (1971), J. Chem. Ed., 58, 355 (1981), das suas propriedades de troca iónica,
- V. D. Neff e col., J. Electrochem. Soc., 125, 884 (1978), J. Phys. Chem., 85, 1225 (1981) e
- D. R. Rosseinsky e col., J. C. S. Chem. Comm., 840 (1980), J. Electroanal. Chem., (1982) in press, das propriedades conductimétricas e redox de filmes pouco espessos.

O objectivo do trabalho que se apresenta consistiu no:

- 1- Estudo do mecanismo de electrodeposição de filmes de azul da Prússia sobre eléctrodos de platina por redução electroquímica de misturas de soluções de sulfato de ferro (III) e de ferriicianeto de potássio.
- 2- Estudo da oxidação e redução do azul da Prússia a verde e branco da Prússia, respectivamente.

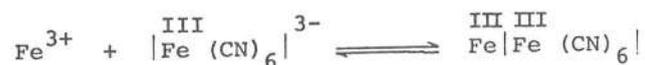
Estes estudos foram feitos por voltametria cíclica tendo sido usado para esse efeito um polarógrafo comercial (Bruker E 44S) e uma célula de três eléctrodos: o eléctrodo de trabalho que consistia numa pequena placa de platina, quadrada, de 1 cm de lado; o eléctrodo auxiliar de fio de platina e o eléctrodo de Calomelanos, como referência.

O eléctrodo de trabalho era imerso por poucos instantes em água régia, sofria anodização seguida de catodização em ácido sulfúrico 0,5 M, durante 30 s a 0,19 mA e, finalmente, era lavado abundantemente com água destilada. Esta operação efectuava-se sempre antes de qualquer experiência. Todos os voltamogramas foram

corridos em soluções recentemente preparadas.

Tendo-se verificado que a localização dos picos nos voltamogramas dependia do grau de acidez do meio, foi necessário fixar o pH. Escolheu-se o valor 2,0, já que as soluções de Fe<sup>3+</sup> decompõem-se rapidamente a pH superior dando origem ao óxido de ferro (III) hidratado e as de ferricianeto, abaixo daquele valor, podem originar o verde ou o azul da Prússia ou, ainda, aquopentacianocomplexos. Utilizou-se o ácido perclórico como agente acidificador e o perclorato de lítio (0,2 M) como electrólito de suporte.

Assim que se misturam soluções de sulfato de ferro(III) e de ferricianeto de potássio, é evidente a formação de castanho da Prússia:

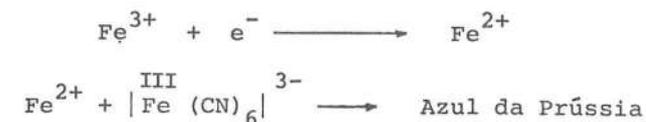


Sabe-se que a constante de equilíbrio desta formação é cerca de 20 dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>, à temperatura ambiente, o que significa que apenas uma pequena parte dos iões iniciais dão origem ao ferricianetoférrico.

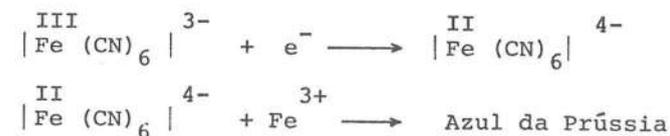
Aplicando uma diferença de potencial entre os eléctrodos mergulhados nesta mistura verifica-se que para potenciais inferiores a +0,55 V, o eléctrodo de trabalho cobre-se de um filme de azul da Prússia.

Surgiu, então, o problema de determinar qual a reacção que primeiro origina a formação deste composto. Três hipóteses foram levantadas:

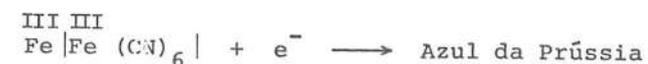
1- Redução dos iões Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup>, seguida de reacção espontânea com os iões ferricianeto,



2- Redução dos iões ferricianeto a ferrocianeto, seguida de reacção espontânea com os iões Fe<sup>3+</sup>,



3- Redução directa do ferricianetoférrico (complexo livre solvatado) a azul da Prússia,



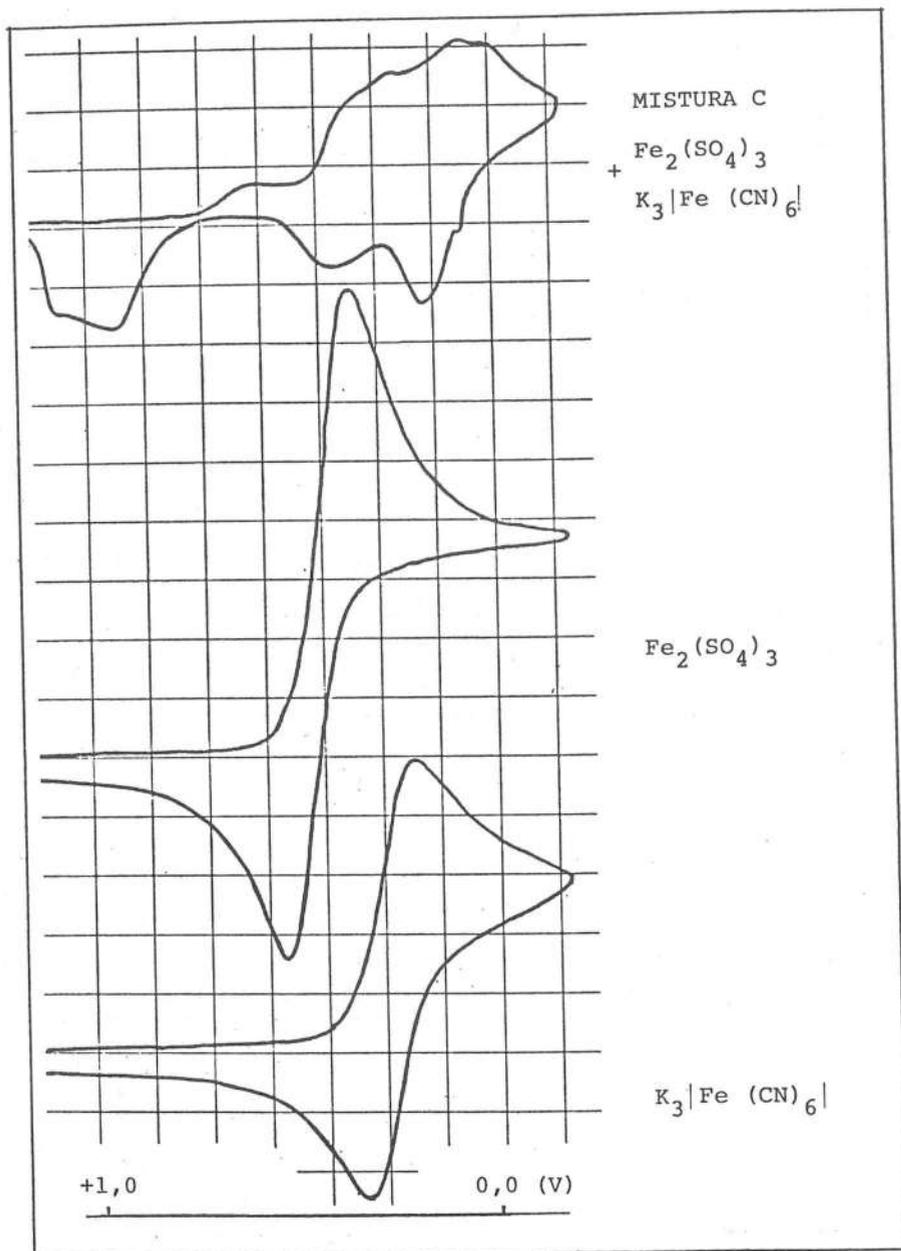
A primeira hipótese fora encarada como favorável por Neff e col. atendendo a que a redução do Fe<sup>3+</sup> se processa a potenciais mais baixos do que a do ferricianeto, enquanto que a segunda parecia também provável atendendo a considerações de carácter cinético.

Fez-se, então, correr voltamogramas cíclicos simples da mistura de iguais volumes de sulfato de ferro (III) 0,0100M e de ferricianeto de potássio 0,0050M, entre +1,20 V e -0,20 V, assim como os das soluções separadas, às correspondentes concentrações. A tentativa de identificação dos picos do primeiro voltamograma por simples comparação com os das soluções puras mostrou-se, por si só, insuficiente (Fig.1).

Na realidade, o eléctrodo de trabalho cobre-se de um filme de azul da Prússia assim que o potencial atinge o valor de +0,55 V o que lhe confere características diferentes, pois o azul da Prús-

sia é um semi-condutor. Além disso, reacções secundárias de redução e oxidação tornam o polarograma complexo.

FIGURA 1



Para se poder concluir quanto às reacções de redução e de oxidação que se podem atribuir à cada pico, foi necessário recorrer a diferentes conjuntos de dados:

1- Observação da cor do eléctrodo em pontos apropriados.

Por remoção do eléctrodo e exame da cor do depósito, antes, durante e após cada pico, pudémos verificar quando se tratava de redução ou oxidação da cobertura do eléctrodo ou dos iões presentes na solução.

2- Comparação dos picos dos voltamogramas de soluções de Fe<sup>3+</sup>, utilizando o eléctrodo limpo ou previamente coberto com filmes de diferente espessura de azul da Prússia.

3- Igualmente para o ião [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>. Nestes dois casos verifica-se que a altura dos picos não é muito influenciada pela cobertura ou não do eléctrodo mas que existe um deslocamento dos picos, no sentido dos potenciais mais negativos na onda catódica, tanto maior quanto maior a espessura do filme de azul da Prússia.

4- Análise do voltamograma do eléctrodo coberto com o filme de azul da Prússia. Obtinha-se este voltamograma fazendo-o correr apenas no electrólito de suporte.

5- Análise de voltamogramas de possíveis espécies obtidas por de composição.

Foi o caso da solução de ferricianeto do potássio após 7 dias de

preparação. A solução toma um tom esverdeado devido, provavelmente, à formação de verde da Prússia, mas o polarograma não é especialmente diferente do obtido com a solução recentemente preparada. Fez-se também correr o voltamograma de uma mistura de aquopentacianoferrato (III) de potássio e de sulfato de ferro (III). Foi curioso verificar que, exactamente nas mesmas condições que utilizáramos para os hexaciano, não se produzia depósito de compostos do tipo do azul da Prússia.

6- Comparação de voltamogramas de sulfato de ferro (III) e de ferricianeto de potássio, em diferentes proporções.

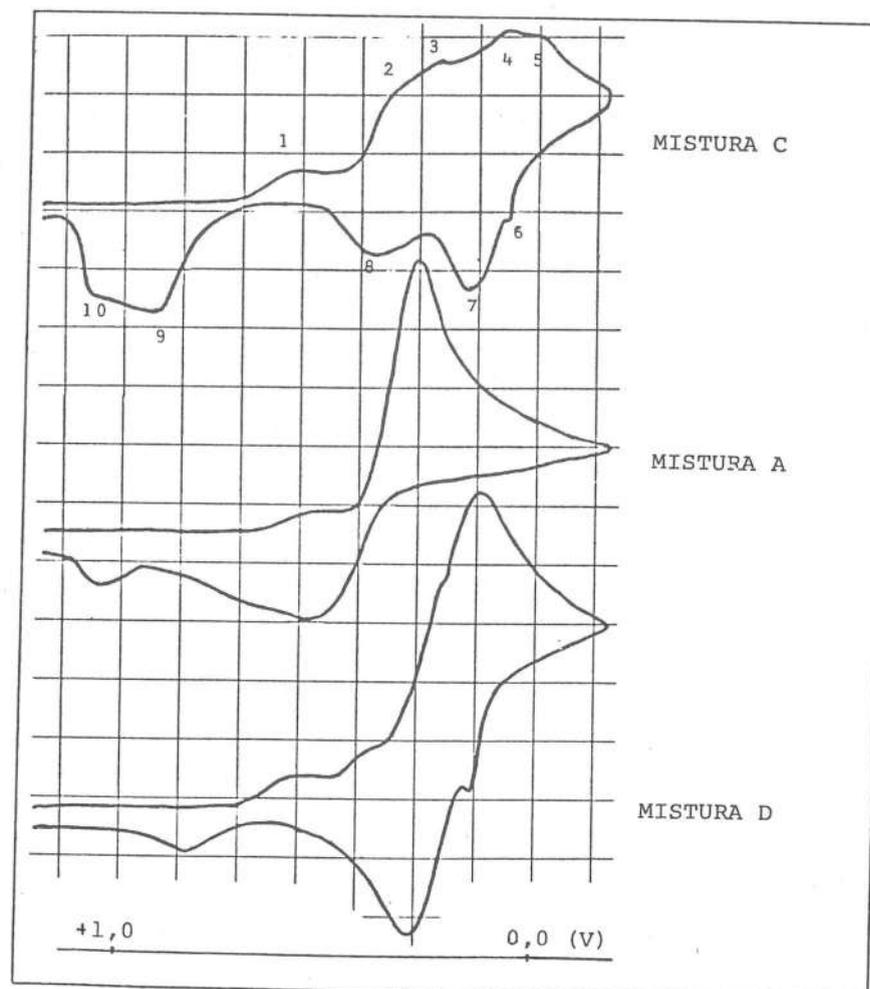
Foram estudadas as composições apresentadas na Tabela 2, às quais correspondem as proporções de  $Fe^{3+}$  provenientes do sulfato de ferro (III) e do ferricianeto de potássio, que se vêem na coluna 4 da mesma tabela.

TABELA 2

$Fe_2(SO_4)_3$ xM + $K_3[Fe(CN)_6]$ yM			
MISTURAS	x	y	$Fe^{3+}_{(Fe_2(SO_4)_3)} : Fe^{3+}_{(K_3[Fe(CN)_6])}$
A	0,0300	0,0025	24 : 1
B	0,0150	0,0025	12 : 1
C	0,0100	0,0050	4 : 1
D	0,0050	0,0150	2 : 3

Com tão elevadas diferenças de concentração de  $Fe^{3+}$  e de ferricianeto na mistura, alguns dos picos ficam dissimulados pelos outros. Assim, por exemplo, no voltamograma da mistura A, que contém grande excesso de  $Fe^{3+}$ , o pico correspondente à redução do ferricianeto não é visível e, pelo contrário, na mistura D o pico de redução do  $Fe^{3+}$  encontra-se mal resolvido em relação ao de redução do ferricianeto (Fig.2).

FIGURA 2



De acordo com os diferentes conjuntos de dados, obtidos do modo que expusémos, pudemos concluir sobre a natureza dos picos apresentados no voltamograma inicial - Mistura C (Fig.2). Assim, pode atribuir-se ao:

- 1- pico 1 e pico 2, a redução do castanho da Prússia, complexo livre solvatado, ao azul da Prússia em filme, sobre o eléctrodo. (+0,55 e 0,35 V, respectivamente)
- 2- pico 3, a redução do Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup>. (+0,22 V)
- 3- pico 4, a redução do ferricianeto a ferrocianeto. (+0,06 V)
- 4- pico 5, a redução do azul da Prússia em filme a branco da Prússia, também em filme. (-0,02 V)
- 5- pico 6, 7 e 8, as oxidações correspondentes aos picos 5, 4 e 3, respectivamente. (+,10, +0,15 e +0,35 V, respectivamente)
- 6- pico 9 e 10, as oxidações do azul da Prússia em filme ao verde da Prússia. (+0,92 e +1,05 V, respectivamente)

Apresentam-se entre parênteses os valores dos potenciais a que se deram as reduções e oxidações mencionadas.

Vemos, portanto, que a formação do azul da Prússia pode ter 4 origens diferentes:

- 2 deposições directas, correspondentes aos picos 1 e 2.
- 2 deposições indirectas, consequência da formação do ião Fe<sup>2+</sup>

(pico 3) e do ião ferricianeto (pico 4) e subseqüentes reacções espontâneas de formação do azul da Prússia.

Concluimos, também, que a terceira hipótese inicialmente levantada, quanto à reacção que originaria, prioritariamente, depósito de azul da Prússia, é a correcta, isto é, a redução a azul da Prússia do castanho da Prússia:



Restava-nos, ainda, esclarecer o aparecimento de dois picos correspondentes a esta redução. Pensou-se, inicialmente, que um dos picos fosse devido à redução de castanho da Prússia adsorvido a azul da Prússia, ou à redução de castanho da Prússia a azul da Prússia adsorvido. Na verdade, se a espécie reduzida ou oxidada for fortemente adsorvida sobre o eléctrodo, o pico de adsorção correspondente fica substancialmente separado do pico normal - o pico de difusão. A existência de um pré-pico em relação ao pico de difusão significaria adsorção de azul da Prússia e a de um pós-pico, do castanho da Prússia.

Pode distinguir-se entre picos de adsorção e de difusão através da relação altura máxima do pico (intensidade máxima) - - velocidade de varrimento do potencial (r): se a altura máxima (h) é directamente proporcional a r trata-se de um pico de adsorção e se h é directamente proporcional a r<sup>1/2</sup> de um pico de difusão.

O pico 1 apresenta uma relação linear h - r<sup>1/2</sup>, o que nos levou a concluir tratar-se de um pico de difusão (Fig.3). Por outro lado, a altura do pico 1 aumenta com a concentração de equilíbrio do castanho da Prússia, calculada utilizando o valor da constante de equilíbrio já mencionada, o que geralmente não

acontece quando se trata de picos de adsorção (Tabela 3). Confira-se, assim, a conclusão anterior.

FIGURA 3

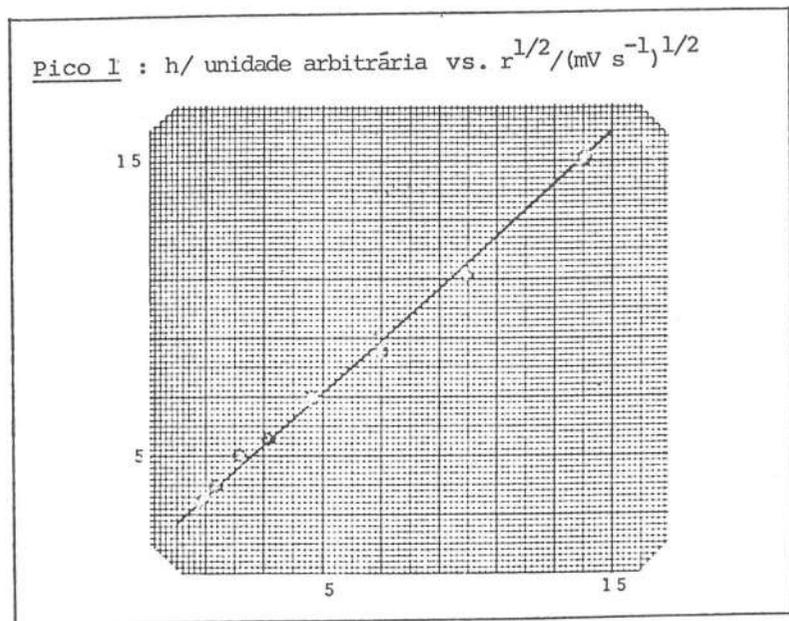


TABELA 3

MISTURA	B	D	A	C	E *
h /unidade arbitr.	8	8	9	10	18
$c \cdot 10^3$ /mol l <sup>-1</sup> (cast. P.)	0,6	0,8	0,8	0,9	5
* $Fe_2(SO_4)_3$ 0,0150 M + $K_3[Fe(CN)_6]$ 0,0150 M					

Em relação ao pico 2 não nos foi possível fazer um tratamento idêntico com igual rigor, uma vez que ele se encontra mal resolvido. No entanto, tudo indica tratar-se, também, de um pico de difusão. Pareceu-nos, pois, que devia ser afastada a hipótese atrás descrita.

Formulou-se, seguidamente, nova hipótese: os dois picos correspondiam à formação dos dois tipos de azul da Prússia, o "solúvel" e o "insolúvel". Um argumento a favor é a ocorrência de dois picos de oxidação de azul da Prússia a verde da Prússia. Se fizermos correr um voltamograma cíclico apenas entre + 1,20 V e + 0.50 V aparece um só pico de redução a azul da Prússia e um só pico de oxidação a verde da Prússia, na forma coloidal.

Outro argumento a favor é o facto de que quando se usam misturas ricas em  $Fe^{3+}$ , que favorecem a formação do azul da Prússia "insolúvel", ou em ferricianeto que, pelo contrário, favorecem a formação do "solúvel", só aparece bem visível um pico de formação de azul da Prússia na onda catódica e um de formação do verde da Prússia na onda anódica, aderente ao eléctrodo no primeiro caso e na forma de gel no segundo.

Podemos, então, concluir que:

"A deposição de filmes de azul da Prússia sobre eléctrodos de platina por redução electroquímica de misturas de soluções de sulfato de ferro (II) e de ferricianeto de potássio é devida, prioritariamente, à redução do castanho da Prússia e, muito provavelmente, é o azul da Prússia "solúvel" o primeiro a ser depositado."