

## Propiedades dieléctricas del nitroprusiato Fe $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

M. P. Gutiérrez\*

Universidad Anáhuac México Norte  
Av. Universidad Anáhuac 46, Lomas Anáhuac, México 52786

H. Montiel

Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la Universidad Nacional Autónoma de México  
Apartado Postal 70-360, Coyoacán, DF 04510, México  
(Recibido: 24 de septiembre de 2009; Aceptado: 20 de noviembre de 2009)

Los nitroprusiatos de metales de transición han sido objeto de diferentes investigaciones en los últimos 30 años, debido a los cambios en la estructura electrónica del ión  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ , el cual les confiere interesantes propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas. En este trabajo se presenta la respuesta dieléctrica del nitroprusiato policristalino  $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . La respuesta fue estudiada mediante espectroscopia de impedancias, en el intervalo de frecuencias de 5 Hz a 13 MHz, desde temperatura ambiente hasta 393 K. Nuestros resultados muestran un claro máximo en la frecuencia de relajación dieléctrica como función de la temperatura a 370 K. Este comportamiento es característico de una transición de fase ferro-paraeléctrica que presentan los materiales ferroeléctricos. Por otro lado, el valor de la constante dieléctrica obtenida en función de la temperatura también muestra un máximo en 370 K; por lo que sugerimos que es posible que este material presente un comportamiento de tipo ferroeléctrico muy cerca de esta temperatura.

*Palabras Clave:* Ferroeléctrico; Espectroscopia de Impedancias; Nitroprusiatos

Metal transition nitroprussides have been the subject of diverse investigations in the last 30 years because of its interesting optical, electrical and magnetic properties induced by complex changes in the electronic configuration of  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$  ion. In this work, the dielectric response of polycrystalline  $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  was investigated by impedance spectroscopy in the frequency range of 5 Hz-13 MHz as a function of temperature, from 300 to 393 K. Polycrystalline samples were prepared by precipitation from  $\text{FeCl}_2$  and  $\text{Na}_2[(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  aqueous solutions. Our results have shown a clear maximum in dielectric relaxation frequency as a function of the temperature at 370 K. Such a behavior has been observed during ferro-paraelectric transition in some other materials. An abrupt increase in the dielectric constant value at the same temperature suggest that  $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  has a ferroelectric type behavior around this temperature.

*Keywords:* Ferroelectric; Impedance spectroscopy; Nitroprussides

### 1. Introducción

La familia de los nitroprusiatos de metales de transición ha sido de especial interés para un gran número de grupos de investigación [1,2], debido a sus diversas propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas que los hacen susceptibles de aplicación como: tamices moleculares, intercambiadores de cationes, absorbentes de radionúclidos [3,4] o como almacenadores de hidrógeno [5]. Estas propiedades están relacionadas con los complejos cambios involucrados en los estados electrónicos del anión pentacianonitrosilferrato,  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ . Las investigaciones se han enfocado a compuestos que contienen en su estructura metales de transición tales como Fe, Ni and Co [2], ya que se espera que la presencia de estos metales mejore sus propiedades ópticas y se vean modificadas sus propiedades eléctricas y magnéticas. Por ejemplo, en el nitroprusiato de níquel se ha observado un ordenamiento magnético fotoinducido [6], originado por la transferencia de carga del  $\text{Fe}^{2+}$  al grupo  $\text{NO}^+$ , debida a la irradiación con luz de longitud de onda de 475 nm; provocando así, un acoplamiento antiferromagnético de los espines del  $\text{Fe}^{2+}$  y el  $\text{NO}^+$ .

En distintos estudios [7-14] se ha mostrado que tanto la estructura cristalina como el grado de hidratación del nitroprusiato ferroso dependen del método de preparación utilizado. En el caso del material policristalino, se ha encontrado que presenta transiciones estructurales y en particular, ocurre una transición estructural cúbico-ortorrómbica acompañada de una deshidratación, por envejecimiento de la muestra [15].

En la estructura ortorrómbica de estos complejos se pueden encontrar octaedros formados por 5 ligandos CN y el grupo NO alrededor del átomo de hierro. Uno de los cianuros ecuatoriales conecta este octaedro con otro octaedro adyacente formado por un catión metálico en el centro, coordinado a 5 ligandos CN, a través del nitrógeno, y a una molécula de agua. Estos octaedros se encuentran distorsionados debido a que el grupo nitrosilo es más electronegativo que el cianuro, en consecuencia, los ángulos de enlace  $\text{N-Fe-C}_{(\text{ecuatorial})}$  tienen un valor mayor de  $90^\circ$ . Los grupos cianuro ecuatoriales conectan los centros metálicos de tal manera que forman láminas bidireccionales paralelas al plano *ab* y estas láminas se conectan entre sí a través de los grupos CN axiales, formando redes tridimensionales [16]. En este trabajo se pretende contribuir a la observación de los cambios del

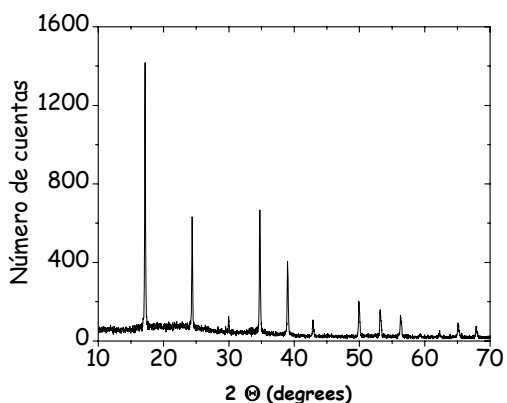


Figure 1. Patrón de difracción de rayos X del  $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , identificado con el archivo JCPDS 80-2395.

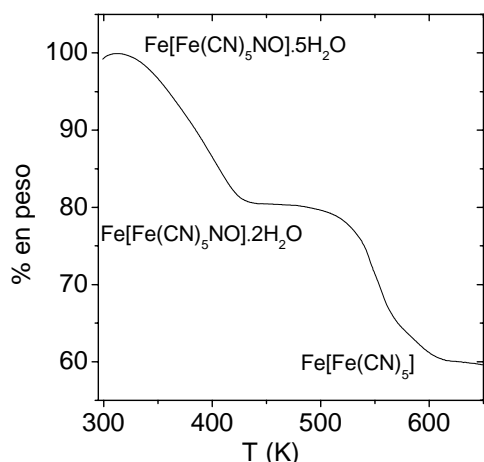


Figure 2. Termograma del  $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  obtenido en atmósfera de aire y a una velocidad de calentamiento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

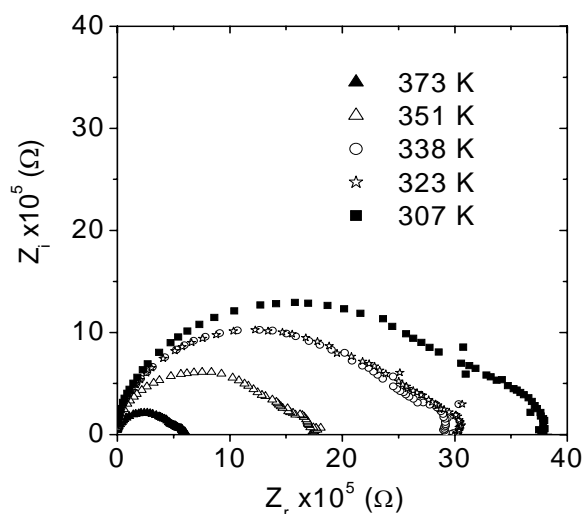
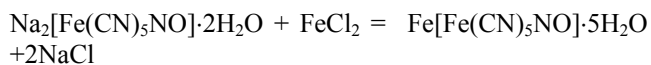


Figure 3. Espectros de impedancias del  $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

entorno electrónico del ión  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$  que inducen un comportamiento dieléctrico del nitroprusiato de hierro (II), como función de la temperatura y de la frecuencia.

## 2. Método experimental

El nitroprusiato de hierro (II) fue sintetizado a temperatura ambiente, por precipitación del ión  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$  a partir de una solución acuosa de  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0.1 M) con una solución acuosa de  $\text{FeCl}_2$  (0.1 M) de acuerdo a la reacción:



Inmediatamente se obtuvo un precipitado de color café, el cual se dejó sedimentar. Posteriormente se separó por decantación de la fase acuosa y se lavó varias veces con agua destilada a temperatura ambiente, hasta  $\text{pH}=7$ . El precipitado se filtró y se secó a  $40^\circ\text{C}$  durante 6 horas. La caracterización estructural del producto policristalino se llevó a cabo por difracción de rayos X de polvos, en un difractómetro Siemens D5000, empleando radiación  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ . El número de moléculas de agua en la estructura se determinó por termogravimetría en atmósfera de aire, utilizando un equipo NETZSCH STA 449C. La rapidez de calentamiento de la muestra fue de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Para medir la respuesta dieléctrica, la muestra fue preparada en forma de una pastilla de 1 cm de diámetro y aproximadamente 2 mm de espesor. Sobre cada cara de la pastilla se colocó una capa delgada de pasta conductora de plata para asegurar un contacto eléctrico de baja resistencia entre el material y los electrodos. A su vez, cada cara fue conectada a un electrodo de platino. La respuesta en el plano de las impedancias complejas fue registrada en un Analizador de Impedancias HP419A, en un intervalo de frecuencias de 5 Hz a 13 MHz, con un voltaje constante de 1V. El intervalo de temperaturas investigado fue de 300 a 393 K.

Los valores de las constantes dieléctricas relativas,  $\epsilon_r$ , fueron calculados a partir de las componentes real ( $Z_r$ ) e imaginaria ( $Z_i$ ) de la impedancia, mediante la relación  $\epsilon_r = 1/\omega \epsilon_0 FG \{Z_i / (Z_r^2 + Z_i^2)\}$ , donde  $\omega = 10$  kHz,  $\epsilon_0$  es la constante de permitividad dieléctrica del vacío y  $FG$  es un factor relacionado con la geometría de la muestra.

## 3. Resultados y discusión

Los difractogramas obtenidos a temperatura ambiente muestran una fase cúbica centrada en las caras que se identifica con los datos del archivo JCPDS número 80-2395 (Fig. 1). Este resultado coincide con los obtenidos por otros autores [9,15] para muestras policristalinas del nitroprusiato ferroso pentahidratado recién preparadas. El análisis termogravimétrico realizado corrobora la presencia de este compuesto. El número de moléculas de agua encontradas fue de 5, según se muestra en el termograma de la figura 2. Se pueden observar dos etapas de pérdida de peso. La primera se encuentra entre 303 y 443 K. La pérdida de peso (20.07%) corresponde a la pérdida de  $\sim 5\%$

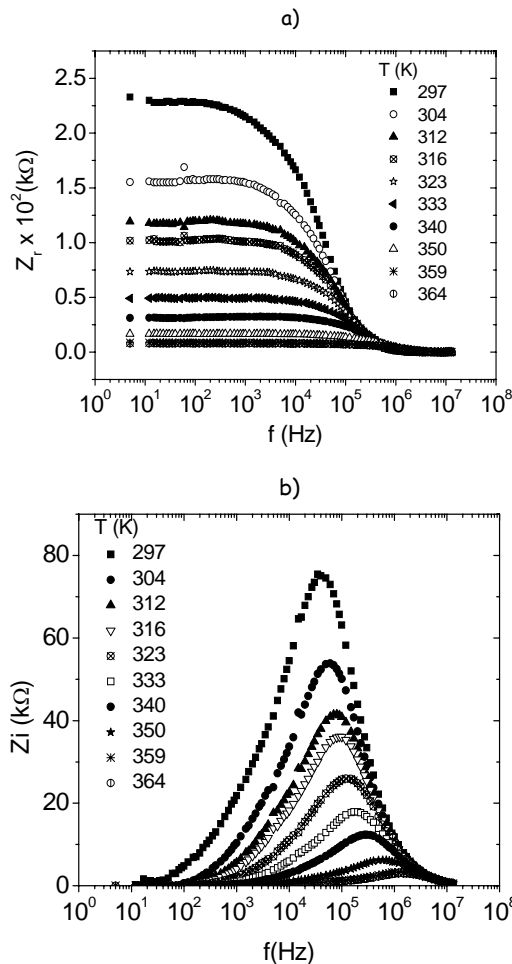


Figure 4. Componentes real (a) e imaginaria (b) de la impedancia, como función de la frecuencia, del Fe [Fe (CN)<sub>5</sub>NO]·5H<sub>2</sub>O.

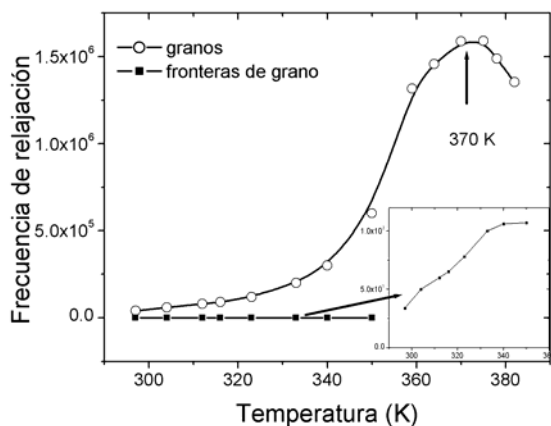


Figure 5. Comportamiento de la frecuencia de relajación de los granos y fronteras de grano como función de la temperatura en el Fe[Fe(CN)<sub>5</sub>NO]·5H<sub>2</sub>O. La línea continua es solamente una ayuda visual.

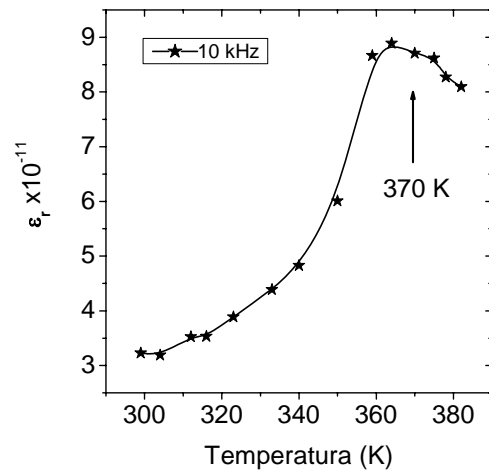


Figure 6. Comportamiento de la constante dieléctrica en función de la temperatura, del Fe [Fe (CN)<sub>5</sub>NO]·5H<sub>2</sub>O. La línea sólo indica una tendencia.

en peso de agua fisisorbida y 14.93% en peso de tres moléculas de agua. Otros autores han encontrado que estas tres moléculas se encuentran atrapadas en los canales de la estructura cúbica [15,16]. La siguiente etapa comprende de los 453 a los 673 K durante la cual ocurre una pérdida del 21.2% del peso, corresponde a la pérdida de las dos moléculas de agua estructurales [15, 16] restantes, y del grupo nitrosilo. Ambos procesos ocurren a una temperatura muy cercana.

Los espectros de impedancias complejas exhiben dos semicírculos que se desvían de su comportamiento ideal; uno a altas frecuencias, que corresponde a la respuesta dieléctrica de los granos y otro a bajas frecuencias, que corresponde a la respuesta de las fronteras de grano, de acuerdo a los valores de las capacitancias (Fig. 3). Estos valores se calcularon como  $C=1/R\omega_{max}$ , donde R es el valor de la resistencia, y corresponde al diámetro del semicírculo.  $\omega_{max}$  es la frecuencia en el máximo del semicírculo. En este punto las componentes real e imaginaria de la impedancia tienen el mismo valor.

De manera gráfica se separó la respuesta de los granos, de la respuesta de las fronteras de grano, para distintas temperaturas.

Trazando un gráfico del comportamiento independiente de las componentes real e imaginaria de la impedancia en función de la temperatura, en el intervalo de frecuencias medido (Fig. 3), se obtienen las frecuencias de relajación tanto de los granos, como de las fronteras de grano. En la figura 4b) se observa un máximo, que corresponde a la frecuencia de relajación dieléctrica proveniente de la respuesta de los granos del material (zona de altas frecuencias). Como puede observarse, se presenta un desplazamiento de este máximo, a medida que aumenta la temperatura, hacia frecuencias mayores. La variación de esta frecuencia máxima como función de la temperatura se muestra en la figura 5, donde se observa claramente que alrededor de 370 K la frecuencia de relajación adquiere un valor máximo. Este comportamiento es característico de materiales ferroeléctricos donde se detecta una de

transición de fase ferro-paraeléctrica [17]. Por otra parte, en el caso de las fronteras de grano, la frecuencia de relajación crece monótonamente en función de la temperatura, como se observa en la amplificación del gráfico de la figura 5.

El comportamiento dieléctrico de los granos del  $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , se puede explicar en función del cambio en el mecanismo de conductividad originado por el aumento en la polarización del enlace  $\text{Fe}^{2+}$ -NO durante su transición estructural. En ese momento, el máximo de la frecuencia de relajación de los granos, coincide con la transición estructural que ocurre alrededor de los 373 K. En esta temperatura, el compuesto cúbico pierde tres moléculas de agua y se transforma al compuesto dihidratado con simetría ortorrómbica [15]. Estudios realizados mediante espectroscopia Mössbauer apoyan nuestro resultado, ya que han demostrado que durante la transformación estructural, el entorno octaédrico del  $\text{Fe}^{2+}$  en alto espín, sufre una distorsión local [16,19] que aumenta el desdoblamiento de los niveles  $t_{2g}$  debido al gran poder de polarización del grupo nitrosilo. La ocurrencia de este aumento en la polarización se manifiesta también en la variación de la constante dieléctrica relativa,  $\epsilon_r$ , del nitroprusiato ferroso como función de la temperatura, (Fig. 6). En este gráfico se observa un aumento abrupto del valor de la constante dieléctrica a la temperatura de transición estructural del nitroprusiato. Se eligió el comportamiento de la constante dieléctrica a 10 kHz, debido a que en esta frecuencia se observa que la respuesta dieléctrica predominantemente es originada por los granos del material y se encuentra justo antes de la frecuencia de relajación.

#### 4. Conclusión

El comportamiento dieléctrico del nitroprusiato ferroso,  $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  muestra claramente un valor máximo de la frecuencia de relajación dieléctrica, así como un máximo en el valor de la constante dieléctrica a 370 K. Este comportamiento se ha asociado al aumento en la polarización del enlace Fe-NO durante la transición estructural del compuesto, al pasar de una simetría cúbica a una simetría ortorrómbica. Este tipo de comportamiento se ha encontrado también en otro tipo de transiciones de fase ferro-paraeléctrica. De acuerdo a nuestros resultados, es

posible establecer que este compuesto presenta un comportamiento de tipo ferroeléctrico, cerca de su temperatura de transición estructural (373 K), sugiriendo la generación de dipolos eléctricos permanentes, causados por la distorsión de los octaedros de coordinación del  $\text{Fe}^{2+}$  en la estructura cristalina, a medida que la distancia del enlace Fe-N se incrementa.

#### Referencias

- [1]. A. Hauser, J. Jęftic, H. Romstedt, R. Hinek, H. Spiering. *Coord. Chem. Rev.* **190**, 471 (1999) .
- [2]. P. Gütlich, Y. Garcia , T. Woike. *Coord. Chem. Rev.* **219-221** 839 , (2001).
- [3]. E. Kalesinska, B. Jeesowska-Trzebiatowska, *Radiochem. Radioanal. Lett.* **44**, 17 (1980).
- [4]. J. Narbut, J. Siwinski, B. Bartos, A. Bilewicz, J. Radianal. *Nucl. Chem.* **101** 46 (1986).
- [5]. J. T. Culp, Ch. Mataranga, M. Smith, E. W. Bittner and B. Bockrath. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 8325 (2006).
- [6]. Z. Z. Gu, et al., *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 18289.
- [7]. P. G. Salvadeo, *Gazz. Chim. Ital.* **89**, 2184 (1959).
- [8]. L. A. Gentil, E. J. Baran and P. J. Aymonino, *Z. Naturfor.* **23b**, 1264 (1968).
- [9]. A. N. Garg and P. S. Goel, *Inorg. Chem.* **10**, 1344 (1971).
- [10]. H. Inoue, H. Iwase and S. Yanagisawa, *Inorg. Chim. Acta* **7** (1973) 259.
- [11]. D. B. Brown, *Inorg. Chem.* **14**, 2582 (1975).
- [12]. L. A. Gentil, E. J. Baran and P. J. Aymonino, *Inorg. Chim. Acta* **20**, 251 (1976).
- [13]. D. F. Mullica, D. B. Tippin and E. L. Sappenfield, *J. Cryst. Spectrosc. Res.* **21**, 81 (1991).
- [14]. E. Reguera, J. F. Bertran, J. Miranda and A. Dago, *Hyperf. Interact.* **77**, 1 (1993).
- [15]. E. Torres-García, J. Balmaseda, L. F. del Castillo and E. Reguera, *J. Therm. Anal. Cal.* **86**, 371 (2006).
- [16]. E. Reguera, A. Dago, A. Gómez and J. F. Bertrán, *Polihedron*, **15**, 3139 (1996).
- [17]. A. Gómez, E. Reguera and L. M. D. Cranswick, *Polihedron* **20**, 165 (2001).
- [18]. A. Peláiz-Barranco, M. P. Gutiérrez-Amador, A. Huanosta and R. Valenzuela. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2039 (1998).
- [19]. M. Zentková, M. Mihalik, I. Tóth, Z. Mitróová, A. Zentko, M. Sendek, J. Kovák, M. Lukácova, M. Marysko and M. Miglierini, *J. of Magn. and Magn. Mater.* **272**, e753 (2004).