

Krátké původní sdělení

PRVÝ PŘÍPAD STABILIZACE PĚTIMOCNÉHO ŽELEZA V ŠESTEREČNÉ KOORDINACI V KYSLIČNÍKOVÉM MATERIÁLU

BERNARD BUFFAT, GÉRARD DEMAZEAU, MICHEL POUCHARD,
PAUL HAGENMULLER

Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux, 33405 Talence Cedex, France

Došlo 30. 6. 1982

Lze předpokládat, že pětimocné železo schopné zaujmout izotropní elektronovou konfiguraci ($t_{2g}^3 e_g^0$) by mohlo být stabilizováno v malé mezeře s oktaedrickým obklopením (symetrie O_h). Prvním příkladem potvrzení této hypotézy pro kyslíkovou mřížku je fáze La_2LiFeO_6 . Oxidační stav železa byl charakterizován chemickou analýzou, měřením magnetické susceptibility, Mössbauerovou spektroskopií a EPR.

Prozatím je známo pouze několik látek obsahujících pětimocné železo. Od roku 1953 byly postupně publikovány informace o sloučeninách K_3FeO_4 [1], [2], [3], Na_3FeO_4 [2], [4] a Rb_3FeO_4 [4], ve kterých ion železa se nachází v tetraedrické koordinaci. Nutno však poznamenat, že jeho oxidační stav zde nebyl charakterizován vhodnými fyzikálními měřeními. Předpoklad vzniku pětimocného železa v šestičlenné koordinaci z Fe^{+4} byl před nedávnou dobou navržen jako možné vysvětlení průběhu Mössbauerových spekter $CaFeO_3$ [5]. Stopová množství Fe^{+5} byla dále studována metodou paramagnetické rezonance na vzorcích $SrTiO_3$, obsahujícího vhodné příměsi [6], a některými autory byla vyslovena domněnka o existenci pětimocného železa v určitých biologických systémech [7], [8].

V předložené práci jsme se pokusili o stabilizaci pětimocného železa v oktaedrické koordinaci za vysokého tlaku kyslíku a o jeho bezpochybnou identifikaci na základě některých fyzikálních vlastností.

Vzhledem k vysokému náboji a pravděpodobné snaze o izotropní elektronovou konfiguraci ($t_{2g}^3 e_g^0$) je pro vznik iontu pětimocného železa zvláště výhodnou nedeformovaná oktaedrická poloha malého rozměru. Tyto požadavky zřejmě splňuje perovskitová struktura, ve které jsou místa s šestičetnou koordinací obsazena malými ionty.

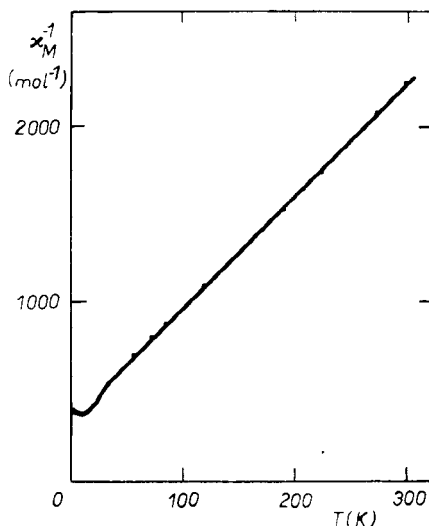
Naším úkolem bylo připravit sloučeninu La_2LiFeO_6 , v níž kovalentní charakter vazeb σ (Fe-O) je podporován nepřítomností antivazebních σ^* elektronů a existencí vazeb Li-O s převládajícím iontovým přispěvkem.

Příprava La_2LiFeO_6 byla provedena ve dvou stupních. Nejprve byla směs příslušných nitrátů, obsahující pro vyloučení ztrát sublimací Li_2O jistý přebytek $LiNO_3$, kalcinována při 973 K. Ve druhém stupni byla směs žihána při 1173 K a tlaku kyslíku 6 GPa po dobu cca 15 minut v aparatuře typu „belt“. Vysokého tlaku kyslíku bylo dosaženo termickým rozkladem $KClO_3$, přidaného k reakční směsi po její kalcinaci. Vzniklý KCl byl od konečného produktu oddělen vodou.

U připraveného materiálu byla oxidimetricky zjištěna průměrná valence železa $5,02 \pm 0,05$ a rentgenografickou práškovou analýzou nalezena perovskitová struk-

tura se slabou romboedrickou distorzí ($a_R = 0,5371$ nm $\alpha = 60,66^\circ$). Přítomnost reflexí 111 a $1\bar{1}\bar{1}$, zakázaných u prostorové grupy $R\bar{3}c$, ukazuje, že mezi ionty Li a Fe dochází k uspořádání na dlouhou vzdálenost, a tudíž k odlišení dvou typů kationtových poloh s šestičetnou koordinací (možné prostorové grupy: $R\bar{3}$ a $R\bar{3}m$). Použitím metody podle Poixe [10] a hodnoty iontového poloměru kyslíku 0,14 nm, navržené Shannonem a Prewitem [11], byl vypočten iontový poloměr $r(\text{Fe}^{5+}) = 0,049$ nm.

Pro měření závislosti magnetické susceptibility na teplotě v intervalu 4,2–300 K bylo užito Faradayových vah. Vzhledem k existenci slabého feromagnetického příspěvku, majícího původ patrně v přítomnosti stop LaFeO_3 , nelze však touto



Obr. 1. Teplotní závislost magnetické susceptibility.

metodou získat přímo skutečné hodnoty magnetické susceptibility. Bylo proto nutno provést doplňující měření na vibračním magnetometru a určit velikost tohoto příspěvku při 300 K. Vzhledem k oprávněnému předpokladu že feromagnetická složka v měřeném teplotním intervalu zůstává konstantní ($T_c(\text{LaFeO}_3) \cong \cong 750$ K), byl tento údaj postačující pro korekci v celém studovaném rozsahu teplot. Naměřené hodnoty magnetické susceptibility byly dále opraveny na diamagnetismus přítomných iontů a získaná závislost $\chi_M^{-1} = f(T)$ je na obrázku. Jak vyplývá z jejího průběhu, dochází pro $T \leq 10$ K k antiferomagnetickému uspořádání.

Dobrá shoda mezi hodnotou Curieovy konstanty, získanou experimentálně v paramagnetické oblasti ($C_{\text{exp}} = 1,93 \pm 0,05$), a hodnotou teoretickou pro Fe^{5+} ($C = 1,875$ pro term $^4A_{2g}$), potvrdila existenci oxidačního stupně +5 pro železo.

Interakce za nízkých teplot jsou zásadně typu dvojité výměny, na které se zúčastní dva nejbližší sousedící atomy kyslíku (Fe-O-O-Fe). Jejich antiferomagnetický charakter je důsledkem skutečnosti, že jejich orbity t_{2g} jsou zaplněny z jedné poloviny.

Mössbauerovo rezonanční spektrum při 300 K dovoluje pozorovat singlet s izomerním chemickým posuvem $\sigma = -0,41$ mm s⁻¹. Tato hodnota je zřetelně

nižší, než bylo pozorováno u Fe^{4+} ve stavu vysokého spinu v oktaedrické poloze při 300 K ($\sigma = -0,19 \text{ mm s}^{-1}$), ale na druhé straně vyšší než u Fe^{+6} v K_2FeO_4 , kde železo je v tetraedrické poloze T_d ($\sigma = -0,80 \text{ mm s}^{-1}$ při 78 K). Z porovnání těchto výsledků, pomineme-li v prvním přiblížení rozdílnou symetrii poloh a rozdílů v teplotách, vyplývá, že námi naměřená hodnota leží mezi hodnotou Fe^{4+} ($t_{2g}^3 e_g^1$) a hodnotou Fe^{+3} ($t_{2g}^2 e_g^0$), což potvrzuje oxidační stupeň +5 u železa v $\text{La}_2\text{LiFeO}_6$. Nepřítomnost kvadrupolárního štěpení ukazuje na izotropní elektronové rozdělení v lokálním okolí (O_h).

Vznik hyperjemného spektra při teplotách nižších než 11 K potvrdilo magnetické uspořádání, pozorované na teplotní závislosti magnetické susceptibility; při 4,2 K je izomerní chemický posuv $\sigma = -0,34 \text{ mm s}^{-1}$.

Spektrum EPR, měřené při 300 K, je ideálně symetrická lorentzovská čára se středem pro $g = 2,0135 \pm 0,0001$ s šířkou 146 G, určenou z poloh extrémů derivace. Tato hodnota g-faktoru vylučuje, že signál pochází od Fe^{3+} . Rovněž s ohledem na dlouhý relaxační čas nemůže být spektrum přisouzeno Fe^{4+} se základním termem 5E v symetrii O_h a krátkým relaxačním časem. Poznamenejme konečně, že hodnota $g_{\text{Fe}^{4+}}$, zjištěná Müllerem a dalšími při studiu SrTiO_3 obsahujícího příměsi ($g = 2,0131 \pm 0,0008$) [6], je velmi blízká hodnotě nalezené námi.

Různé experimentální výsledky (oxidimetrie, měření susceptibility, studium Mössbauerova efektu, EPR) potvrzují tudíž existenci Fe^{5+} v oktaedrické koordinaci v $\text{La}_2\text{LiFeO}_6$.

Literatura

- [1] Wahl K., Klemm W., Wehrmeyer G.: Z anorg. allg. Chem. 285, 322 (1956).
- [2] Scholder R., Bunsen H. V., Kindervater F., Zeiss W.: Z. anorg. allg. Chem. 282, 268 (1955).
- [3] Scholder R.: Angew. Chem., Int. Ed. Engl.: 1, 220 (1962).
- [4] Scholder R.: Bull. Soc. Chim. Fr.: 1112 (1965).
- [5] Takano M., Nakanishi N., Takeda Y., Naka S., Takada T.: Mat. Res. Bull. 12, 923 (1977).
- [6] Müller K. A., von Waldkirch Th. Berlinger W.: Sol. St. Comm. 9, 1097 (1971).
- [7] George P.: Nature 169, 612 (1952).
- [8] Theorell H., Ehrenberg A.: Arch Biochem. Biophys. 41, 442 (1952).
- [9] Goodenough J. B., Longo J. M.: Crystallographic and Magnetic Properties of Perovskite and Perovskite Related Compounds, Landolt-Börnstein Tabellen, Neue Serie III/4a, Springer, Berlin (1970).
- [10] Poix P.: Relations entre les distances anion-cation et les paramètres cristallins (Séminaire de Chimie de l'État Solide VI), 1966—1967 (red. J. P. Suchet), Centre de Documentation Universitaire et S.E.D.E.S., Paris.
- [11] Shannon R. D., Prewitt C. T.: Acta Cryst. B26, 2008 (1970).
- [12] Demazeau G., Pouchard M., Chevreau N., Colombet J. F., Thomas M., Menil F., Hagenmüller P.: Compt. Rend. 290, ser. C, 177 (1980).
- [13] Herber R. H., Johnson D.: Inorg. Chem. 18, 2786 (1979).

ПЕРВЫЙ СЛУЧАЙ СТАБИЛИЗАЦИИ ПЯТИВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА В ПОЛОЖЕНИИ С КООРДИНАЦИОННЫМ ЧИСЛОМ ШЕСТЬ

Бернард Буффат, Жерард Демазо, Мишел Пушард, Пол Хагенмюллер

Лаборатория Химии Твердого Тела, Университет Бордо, 33 405
Таланс Цедекс, Франция

До сих пор известно только несколько материалов, содержащих пентавалентное железо. Возможно предполагать, что Fe(V) , способное занять изотропную конфигурацию электронов ($t_{2g}^3 e_g^0$), может быть стабилизировано в положении малого размера симметрии O_h .

Структура перовскита, которая стабильна под действием давления, является подходящей для этой цели, так как октаэдрические положения в ней заняты малыми катионами. Поэтому мы попытались приготовить соединение $\text{La}_2\text{LiFeO}_6$, у которого ковалентность связи $\sigma(\text{Fe}-\text{O})$ поддерживается отсутствием антисвязывающих σ^* электронов и существованием связи $\text{Li}-\text{O}$, у которой преобладает ионный вклад.

$\text{La}_2\text{LiFeO}_6$ было подготовлено в двух степенях. Исходная смесь нитратов предварительно была разложена при 700°C и после этого она отжигалась при давлении кислорода 60 кбар и при 900°C в течение 15 минут.

Наличие $\text{Fe}(+V)$ в $\text{La}_2\text{LiFeO}_6$ имеющего слабо ромбоэдрически искаженную решетку перовскита, было подтверждено восстановлением окислительного состояния железа химическим анализом, измерением магнитной восприимчивости, изучением Мессбауэровских спектров и ЭПР.

Рис. 1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости.

PENTAVALENT IRON STABILIZED FOR THE FIRST TIME IN SIXFOLD COORDINATION IN AN OXIDE

Bernard Buffat, Gérard Demazeau, Michel Pouchard, Paul Hagenmuller

Laboratory of Solid State Chemistry, C.N.R.S., University of Bordeaux, 33 405 Talence Cedex, France

So far there are known only several materials containing pentavalent iron. It might be expected that iron (V), which probably will adopt an isotropic electronic configuration ($t_{2g}^3 e_g^2$), could be stabilized in a small site of O_h symmetry. The perovskite structure stable under a pressure with octahedral sites occupied by small cations appeared to be suitable for such stabilization. For this reason we attempted to prepare the compound $\text{La}_2\text{LiFeO}_6$ for which the covalency of the $\sigma(\text{Fe}-\text{O})$ bonds is supported by the absence of antibonding σ^* electrons and by the existence of $\text{Li}-\text{O}$ bonds with prevailing ionic contribution.

The preparation of $\text{La}_2\text{LiFeO}_6$ was done in two steps. The starting mixture of nitrates was at first calcinated at 700°C and then annealed under the pressure of oxygen 60 kbar at 900°C . The existence of $\text{Fe} + V$ in $\text{La}_2\text{LiFeO}_6$, possessing slightly rhomboedrically distorted perovskite structure ($a_R = 5,371 \text{ \AA}$, $\alpha = 60,66^\circ$), was confirmed by the determination of the oxidation state of iron by chemical analysis, magnetic susceptibility measurement and study of Mössbauer spectra and EPR.

Fig. 1. Temperature dependence of the magnetic susceptibility.