

УДК 546.736+541.28

## МАТРИЧНЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПЯТИВАЛЕНТНЫХ СОСТОЯНИЙ ОКИСЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА

Ю.Д. Перфильев, Х.Э. Альхатиб, Л.А. Куликов

(кафедра радиохимии; e-mail: perf@radio.chem.msu.ru)

**Показана возможность получения пятивалентных форм железа в стеклообразных матрицах на основе манганатов (V) калия.**

Состояние окисления железа  $5+$  относится к неустойчивой химической форме, о которой имеется мало прямых достоверных сведений и надежная идентификация которой стала возможной после создания мессбауэровской спектроскопии [1]. С целью ее получения был использован, в частности, метод матричной стабилизации [2], который состоит в том, что неустойчивый ион одного элемента вводится изоморфным замещением в устойчивое соединение другого элемента. В качестве повышающего устойчивость иона  $Fe^{5+}$  соединения был применен манганат (V) калия  $K_3MnO_4$  [3], выбранный из соображений близости ионных радиусов железа и марганца в любом валентном состоянии и, следовательно, способных изоморфно замещать друг друга. Получение манганата калия было проведено по существующей методике [4], хотя образец оказался рентгеноаморфным. Это наводит на мысль, что стабилизация неустойчивых ионов может осуществляться не во вполне кристаллических матрицах высокодисперсными или даже стеклообразными веществами. Чтобы проверить это предположение, в настоящей работе железо вводилось и в смеси различного состава, приготовленные на основе супероксида калия  $KO_2$  и оксидов марганца  $Mn_2O_3$  и  $MnO_2$ , которые, как можно ожидать по аналогии с фосфатными и ванадатными матрицами [5], могут давать стекла.

### Экспериментальная часть

Смеси пероксида калия (“Merk”, Германия, “ч.д.а.”) и оксида марганца (Россия, “ч.д.а.”), содержащие 1–3 ат.% железа, помещали в серебряной лодочке в печь, нагревали в течение 30 мин до температуры  $800^\circ C$  и при этой же температуре выдерживали в течение 1 ч. Синтез проводили в токе осушенного кислорода. Для охлаждения образцов кварцевые трубки с лодочкой извлекали из печи и помещали под струю холодной воды. Все операции по загрузке исходной смеси и извлечению готового образца проводили в

сухом боксе. Эта методика близка к той, которая обеспечивала получение манганата калия  $K_3MnO_4$  [1].

Мессбауэровские спектры поглощения исследуемых образцов были получены на мессбауэровском спектрометре “МС1101Э” (“MocTek”, Россия) или прецизионном спектрометре “Персей” (Россия) с лазерным заданием, стабилизацией и калибровкой скорости. В качестве стандартного источника использовали  $^{57}Co(Rh)$ . Химические сдвиги приводятся относительно  $\alpha$ -железа. Обсчет спектров проводили по методу наименьших квадратов с помощью программы “Univem” (МНПП “MocTek”, Россия)

### Результаты и обсуждение

Композиция системы  $KO_2-MnO_2$  была выбрана с таким мольным соотношением ( $>3:1$ ), чтобы достичь и значительно превысить стехиометрическое количество реагента, необходимого для образования манганата калия  $K_3MnO_4$  и способствовать образованию

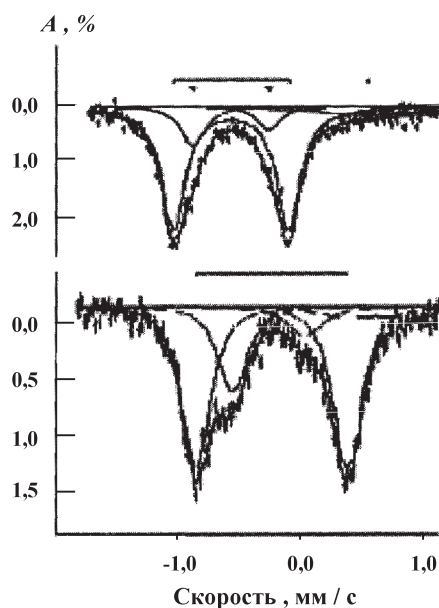


Рис. 1. Мессбауэровские спектры образца с соотношением  $[KO_2]:[MnO_2] = 8:1$  (верхний спектр измерен при  $295\text{ K}$ , нижний – при  $80\text{ K}$ )

Таблица 1

Мессбауэровские параметры спектров образца ( $[\text{K}_2\text{O}]:[\text{MnO}_2] = 8:1$ ,  $\delta$  – изомерный сдвиг,  $\Delta$  – квадрупольное расщепление,  $\Gamma_{\text{exp}}$  – ширина экспериментальной линии в полумаксимуме,  $S$  – площадь над линией соответствующей формы,  $\chi^2$  – сумма квадратов отклонений спектра от аппроксимирующей функции)

Температура измерения (модель расчета)	Формы железа	$\delta$ , мм/с	$\Delta$ , мм/с	$\Gamma_{\text{exp}}$ , мм/с	$S$ , % ( $\pm 4\%$ )	$\chi^2$
295 К (модель 1) два дублета	Fe(V)	-0,530(2)	1,073(8)	0,26(1)	79	1,6
		-0,540(6)	0,70(3)	0,24(1)	21	
295 К (модель 2) дублет и два синглета	Fe(V)	-0,534(2)	1,08(1)	0,25(1)	77	1,5
	Fe(VI)	-0,90(2)	0	0,25(2)	13	
	Fe(IV)	-0,18(2)	0	0,25(2)	10	
295 К (модель 3) два дублета и два синглета	Fe(V)	-0,538(2)	1,067(10)	0,26(1)	73	1,0
	Fe(VI)	-0,89(2)	0	0,27(3)	12	
	Fe(IV)	-0,19(3)	0	0,28(4)	08	
	Fe(III)	0,80(8)	0,52(11)	0,62(6)	8	
80 К (модель 2)	Fe(V)	-0,42(1)	1,36(1)	0,30(1)	70	1,5
	Fe(VI)	-0,78(1)	0	0,30(2)	18	
	Fe(IV)	-0,02(4)	0	0,53(8)	12	
80 К (модель 3)	Fe(V)	-0,422(6)	1,36(1)	0,307(9)	68	1,2
	Fe(VI)	-0,772(9)	0	0,31(2)	18	
	Fe(IV)	-0,12(4)	0	0,36(8)	7	
	Fe(III)	0,5(3)	0,5(2)	0,6(2)	7	
295 К (модель 2) 5 дней после получения	Fe(V)	-0,54(1)	1,08(2)	0,25(2)	42	1,2
	Fe(VI)	-0,93(3)	0	0,29(6)	12	
	Fe(IV)	-0,11(2)	0	0,38(4)	23	
	Fe(III)	0,56(2)	0	0,67(6)	23	

стеклообразной матрицы. Приготовленные при 800°C все образцы имели сине-зеленую окраску, были гигроскопичны и рентгеноаморфны. Перед растиранием в порошок они представляли собой характерную для стекла однородную блестящую массу.

Образец с соотношением оксидов калия и марганца 8:1 имеет наиболее простой спектр в виде практически симметричного хорошо разрешенного дублета, внутренние склоны которого более пологие, чем внешние. Такой спектр может быть представлен двумя дублетами или дублетом и двумя одиночными линиями (рис. 1). Параметры линий для двух моделей

представлены в табл. 1. Из расчетов следует, что спектры удовлетворительно описываются суперпозицией линий практически лоренцевской формы. Во всех моделях основной дублет, как следует из величины изомерного сдвига -0,538(2) мм/с (при 295 К, модель 3), происходит от пятивалентного железа [3]. Другой дублет в модели 1 также может относиться к форме 5+, но в модели 2 синглет с  $\delta = 0,90(2)$  мм/с точно совпадает со значением изомерного сдвига для феррата (VI) калия, в то время как позиция второго синглета также приемлема для иона  $\text{Fe}^{4+}$  [1].

Таблица 2

Вклад различных состояний окисления железа по мере старения образца (температура измерений 295 К, модель расчета 3)

Образец	Формы железа	$\delta$ , мм/с	$\Delta$ , мм/с	$\Gamma_{\text{exp}}$ , мм/с	S, % ( $\pm 4\%$ )	$\chi^2$
Исходный	Fe(V)	-0,54(1)	0,99(3)	0,38(4)	50	1,5
	Fe(VI)	-0,83(1)	0	0,36(5)	29	
	Fe(IV)	-0,38(4)	0	0,25(12)	5	
	Fe(III)	0,5(7)	0,8(8)	0,9(6)	16	
5 дней после получения	Fe(V)	-0,541(8)	1,03(2)	0,30(3)	34	1,2
	Fe(VI)	-0,877(4)	0	0,28(1)	35	
	Fe(IV)	-0,34(3)	0	0,32(10)	7	
	Fe(III)	0,24(5)	0,72(7)	0,71(13)	24	
15 дней после получения	Fe(V)	-0,53(1)	0,99(2)	0,29(3)	26	1,1
	Fe(VI)	-0,863(1)	0	0,30(3)	22	
	Fe(IV)	-	-	-	0	
	Fe(III)	0,19(1)	0,72(2)	0,49(3)	52	
22 дня после получения	Fe(V)	-	-	-	0	1,2
	Fe(VI)	-0,88(2)	0	0,45(6)	7	
	Fe(IV)	-	-	-	0	
	Fe(III)	0,218(3)	0,657(4)	0,439(8)	93	
22 дня после получения, модель 4(три дублета и два синглета)	Fe(V)	-	-	-	0	0,8
	Fe(VI)	-0,81(2)	0	0,53(6)	10	
	Fe(IV)	-	-	-	0	
	Fe(III)	0,21(1)	0,61(2)	0,42(2)	73	
	Fe(III)	0,38(5)	1,1(2)	0,55(14)	17	

Измерения при температуре жидкого азота позволяют сделать окончательный вывод в пользу второй модели. В этом случае разрешение спектра улучшается за счет небольшого увеличения (до 1,36 мм/с) квадрупольного расщепления для иона 5+, так что линии дублета от температуры сдвигаются в разные стороны. Линии ионов 6+ и 4+ с учетом квадратичного эффекта Доплера (температурная зависимость изомерного сдвига), как и следовало ожидать, сдвигаются в одном направлении.

Разложение спектра улучшает введение еще одного дублета (модель 3). Его интенсивность мала (8%), и поэтому параметры дублета определяются не очень точно. Однако они, несомненно, относятся к состоянию железа 3+ (табл. 1). От введения дополнительного дублета параметры линий для остальных форм железа практически не меняются. Форма Fe(V) заметно отличается по квадрупольному расщеплению (1,067(10) мм/с) от той, которая наблюдалась при стабилизации иона Fe(V) в соединении

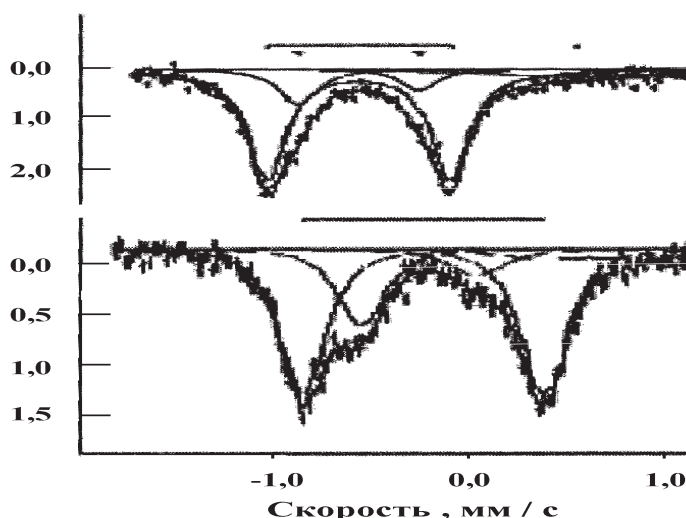


Рис. 2. Вклад форм железа в зависимости от времени хранения образца (ряд 1 – Fe(V), ряд 2 – Fe(VI), ряд 3 – Fe(IV), ряд 4 – Fe(III), ошибка 4%)

$K_3MnO_4$  (0,158(5) мм/с [3]). Изомерный сдвиг объясняет приписать ее иону в тетраэдрическом окружении атомов кислорода [1]. Новое состояние железа Fe(V) оказывается неустойчивым и постепенно исчезает (табл. 2, рис. 2). При температуре жидкого азота оно вполне устойчиво.

На рис. 2 показано, что в первые пять дней убывание пентавалентного железа при 295°C происходит одновременно с увеличением вклада форм 4+ и 6+ и связано, вероятно, с диспропорционированием формы 5+. Следует отметить, что выход Fe(V) и скорость его исчезновения варьируют по величине в заметных пределах и зависят от неуловимых для контроля условий эксперимента. При почти полном превращении

ионов железа в состояние 3+ спектр без каких-либо ограничений в вычислительном процессе представлен двумя дублетами (модель 4, табл. 2), которые по изомерному сдвигу могут быть отнесены к ионам в тетраэдрическом (73%) и октаэдрическом (17%) окружении ионов кислорода [6].

Таким образом, в результате проделанной работы установлена новая форма пентавалентного железа, неустойчивая при комнатной температуре. Тот факт, что ее мессбауэровские параметры практически не зависят от композиции вблизи соотношения  $[KO_2]:[MnO_2] = 8:1$ , подтверждает скорее образование индивидуального соединения, чем непрерывного раствора оксида пентавалентного железа в оксиде калия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (05-03-33079).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Перфильев Ю.Д. // ЖНХ. 2002. 47. С. 693.
2. Перфильев Ю.Д. // Рос. хим. журн. 1988. XLII. С. 47.
3. Перфильев Ю.Д., Куликов Л.А., Юрченко А.Ю. // ЖНХ. 2000. 45. С. 1708.
4. Olazcuaga R., Le Flem G., Hagenmuller P. // Rev. Chem. Minerale. 1976. 13. P. 2.
5. Nishida N. /Mossbauer Spectroscopy of Sophisticated Oxides / Ed. A.Vertes, Z. Hommonay. Budapest, 1997. P. 27.
6. Menil F. // J. Phys. Chem. Solids. 1983. 46. P. 763.

Поступила в редакцию 15.05.06

## MATRIX EFFECT AT OBTAINING PENTAVALENT OXYDATION STATES OF IRON

Yu.D. Perfiliev, K. Alhatib, L.A. Kulikov

Possibility of obtaining pentavalent forms in glassy potassium manganate (V) matrix is shown.