

УДК 546.72

## КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЖЕЛЕЗА (VI, V, IV).

*И. Г. Кокаровцева, И. Н. Беляев и Л. В. Семенякова*

Дан краткий обзор литературы по химии кислородных соединений железа — ферратам (VI, V, IV). Описаны способы получения, химические свойства, термическое разложение в воздухе и в  $O_2$ , механизм и кинетика разложения в растворах, методы анализа, структурные, спектроскопические, магнитные исследования, характер ковалентной связи, применение ферратов (VI, V, IV).

Библиография — 108 наименований.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Ферраты (VI)	1978
II. Ферраты (IV)	1984
III. Ферраты (V)	1990

## I. ФЕРРАТЫ (VI)

Соединения шестивалентного железа в виде солей железной кислоты ( $MFeO_4$ ) известны давно<sup>1,2</sup>. К настоящему времени синтезировано около двух десятков этих соединений; из них только ферраты (VI) калия, рубидия, цезия, стронция и бария получены в чистом кристаллическом состоянии, остальные известны в растворах или выделены из них в твердом состоянии, но со значительными примесями. Трудности синтеза чистых кристаллических ферратов (VI) в основном обусловлены их неустойчивостью.

**Синтез.** Ферраты (VI) щелочных металлов можно синтезировать следующими способами: 1) нагреванием до красного каления железных опилок с селитрой или смеси окиси железа, щелочи и селитры<sup>1-3</sup>; 2) окислением при нагревании в токе  $O_2$  твердых фаз, состоящих из окиси, перекиси или гидроокиси щелочного металла и железа (или его окиси) при соотношении  $M_{щел.}:Fe=2:1$ <sup>4-8</sup>; 3) электрохимическим растворением железного анода в растворах щелочей<sup>9-12</sup>; 4) окислением солей железа или его свежеприготовленной гидроокиси различными окислителями ( $Cl_2$ ,  $Bg_2$ ,  $NaOCl$  и т. п.) в сильно щелочной среде<sup>13-19</sup>; 5) реакциями двойного обмена<sup>20</sup>.

Наиболее просты способы (1) и (2), но получаемые с помощью их ферраты (VI) обычно загрязнены остатками исходных веществ и побочными продуктами реакций, не устраняющимися без разложения основного вещества. Способом (3) можно получить только растворы ферратов (VI) щелочных металлов, концентрация которых растет с повышением температуры до 50°, увеличением щелочности раствора и плотности тока.

Особого внимания заслуживает способ (4), с помощью которого получены чистые кристаллические ферраты (VI) K, Rb и Cs. Последние имеют ограниченную растворимость в насыщенных растворах соответствующих щелочей. Это свойство используется для осаждения их из растворов. Перекристаллизацией осажденных ферратов (VI) и промыванием их спиртами<sup>21</sup> получается продукт с содержанием 98—100% основного

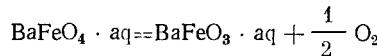
вещества. Высокая растворимость  $\text{Li}_2\text{FeO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$  в концентрированных щелочах препятствует их выделению из растворов в кристаллическом состоянии<sup>22</sup>. Твердые ферраты(VI) Li и Na можно получить способом (5) — реакциями двойного обмена между  $\text{LiClO}_4$  или  $\text{NaClO}_4$  с  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  с последующим высушиванием фильтрата в вакууме<sup>20</sup>. Однако получаемые продукты содержат всего 15—69% основного вещества. В процессе синтеза и очистки ферраты(VI) Na и, особенно, Li разлагаются гораздо быстрее, чем ферраты(VI) других щелочных металлов.

Что касается ферратов(VI) щелочноземельных металлов, то следует отметить, что в отличие от ферратов(VI) Ca и Mg, ферраты(VI) Sr и Ba трудно растворимы в воде и осаждаются при обработке раствора  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  нитратами, хлоридами и ацетатами Sr и Ba<sup>10, 16, 23, 24</sup>. Получить чистые кристаллические  $\text{SrFeO}_4$  и  $\text{BaFeO}_4$ \* удалось только при 0° и полном отсутствии  $\text{CO}_2$ . Во влажном состоянии, взаимодействуя с  $\text{CO}_2$ , они довольно быстро разрушаются<sup>17</sup>. Растворы ферратов(VI) Ca и Mg получены в результате обменных реакций сульфатов, карбонатов или оксалатов Ca и Mg со  $\text{SrFeO}_4$ <sup>23</sup>.

Ферраты(VI) других металлов получены реакциями двойного обмена между растворами нитратов металлов и сuspendedированным в воде  $\text{BaFeO}_4$ <sup>25</sup>. Таким путем выделены твердые ферраты(VI) Pb, Cu, Ag, Hg, Al, Zn, Th, Co, Ni,  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ . Большинство из них разлагается при сушке или незначительном повышении температуры (30—40°).

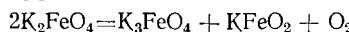
Попытки заменить кислород в феррате(VI) фтором путем фторирования  $\text{K}_2\text{FeO}_4$ <sup>26</sup> или смеси  $4\text{KO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>27</sup> не привели к успеху.

**Физико-химические свойства.** Сухие кристаллические ферраты(VI) K, Rb, Cs, Sr устойчивы на воздухе, хорошо сохраняются в закрытых сосудах. Феррат(VI) бария во влажном состоянии с содержанием воды 4—5% при комнатной температуре самопроизвольно переходит в  $\text{BaFeO}_3$ <sup>17, 28</sup>. Разложение точно соответствует уравнению

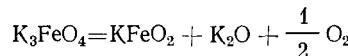


При содержании влаги 1—2%  $\text{BaFeO}_4$  практически неограниченно устойчив.

При нагревании все ферраты(VI) разлагаются в конечном счете до соединений трехвалентного железа с выделением  $\text{O}_2$ . Процесс разложения ферратов(VI) на воздухе происходит в различных интервалах температур: для  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  150—400°,  $\text{SrFeO}_4$  80—600°,  $\text{BaFeO}_4$  105—800°<sup>29</sup>. Выделение активного кислорода при термическом разложении не сопровождается восстановлением  $\text{Fe}^{\text{VI}}$  сразу до  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , а связана с переходом ферратов(VI) через промежуточные состояния восстановления к ферратам(III)<sup>17, 30, 31</sup>. Например, разложение  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  в токе  $\text{O}_2$  с 200 до 700° идет с образованием феррата(V) и феррата(III) калия по реакции:



Выше 700° после полного исчезновения  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  начинает разлагаться  $\text{K}_3\text{FeO}_4$ :



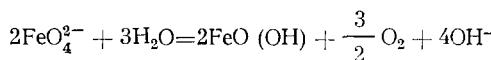
При 1000° после испарения  $\text{K}_2\text{O}$  получается чистый  $\text{KFeO}_2$ .

Ферраты(VI) Sr и Ba в токе  $\text{O}_2$  разлагаются таким образом: при низких температурах (~200°) у них происходит интенсивное выделение ак-

\*  $\text{SrFeO}_4$  менее устойчив, чем  $\text{BaFeO}_4$ . Максимальная чистота полученного феррата(VI) Sr не превышала 95—97%.

тивного кислорода с образованием ферратов(III); начиная приблизительно с 400° происходит окисление Fe<sup>III</sup> в Fe<sup>IV</sup>, достигающее максимума (~90% Fe<sup>IV</sup>) при 700—900° с образованием SrFeO<sub>3</sub> и BaFeO<sub>3</sub><sup>32</sup>.

Красно-фиолетовые водные растворы ферратов(VI) неустойчивы и постепенно разлагаются по схеме:



Изучение скорости разложения путем определений изменения pH со временем в растворах различной концентрации K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> показало<sup>33</sup>, что разбавленные растворы ферратов(VI) более устойчивы, чем концентрированные. Например, после 1-часового стояния 0,02—0,025 M растворы все еще содержали 89% FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup> от первоначально взятого количества, тогда как 0,05—0,086 M растворы полностью разложились.

Решающими факторами, действующими на устойчивость ферратных(VI) растворов, являются температура и щелочность<sup>34</sup>. Низкие температуры значительно уменьшают скорость разложения ферратов(VI). Так, 0,01 M раствор K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> разлагается в 5 раз быстрее при 25°, чем при 0°. Влияние щелочности на разложение ферратных(VI) растворов имеет сложный характер и зависит от величины поверхности, выделяющейся при разложении Fe(OH)<sub>3</sub><sup>35</sup>. Свойства же последней определяются концентрацией щелочи. Так, в 10%- и 40%-ном щелочных растворах выделяющаяся Fe(OH)<sub>3</sub> объемиста и осаждается очень медленно. Ферратные(VI) растворы при этом разлагаются быстро. В 20%-ных щелочных растворах, в которых Fe(OH)<sub>3</sub> выделяется в компактной форме и быстро образует вяжущую пленку на стеклах сосуда, ферратные(VI) растворы разлагаются значительно медленнее.

Добавки солей к ферратным(VI) растворам по-разному отражаются на их устойчивости. Метафосфаты, пирофосфаты, бораты<sup>36</sup>, периодат калия<sup>37</sup> резко повышают их устойчивость. Катионы щелочных металлов, введенные в ферратный(VI) раствор, наоборот, изменяют скорость разложения в сторону увеличения в порядке Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup> и тем больше, чем выше концентрация вводимого катиона<sup>38</sup>.

В зависимости от начальной концентрации феррата(VI) в растворе реакция разложения может протекать по различным путям<sup>39</sup>. В разбавленных растворах она гомогенна и отвечает кинетическому уравнению первого порядка  $\frac{dx}{dt} = k \frac{(a-x)^2}{x}$ . При появлении активной формы гидрата окиси железа реакция ускоряется, и кинетика ее приобретает дробный порядок. В концентрированных растворах (>0,01 M) гидроокись железа при разложении образуется сразу же, и реакция практически сначала гетерогенна.

Реакция разложения ферратов(VI) в высококонцентрированных растворах щелочей мономолекулярна и идет через образование промежуточных ферратов(IV) до Fe(OH)<sub>3</sub><sup>35, 40, 41</sup>. Первая стадия разложения характеризуется полным обесцвечиванием фиолетовых ферратных(VI) растворов и выпадением в осадок темно-голубого или черного ферратов(IV) Na и K соответственно. Состав последних не выяснен. Во второй стадии разлагаются неустойчивые ферраты(IV) — постепенно в концентрированных щелочных растворах и сразу же при разбавлении их водой.

Недавними исследованиями<sup>42</sup> установлено, что разложение ферратов(VI) в щелочных растворах (подобно разложению перманганатов и перренатов) катализируется следами никеля и кобальта, всегда присутствующих в реагентах. Экспериментально доказано, что скорость разло-

жения щелочных ферратных растворов, приготовленных из реагентов высокой чистоты, чрезвычайно низка. При добавлении солей никеля или кобальта ( $10^{-6} M$ ) устойчивость таких растворов резко уменьшалась. Влияние же других солей, а также  $\text{Fe(OH)}_3$ , было незначительным. Такое специфическое влияние солей никеля и кобальта доказывает, что ход реакции разложения ферратов(VI) (как и перманганатов и перрениатов) не может быть объяснен ни одним из механизмов, предложенных ранее. Вероятно, объяснять механизм реакций надо с точки зрения восстановительных процессов, идущих на поверхности никелевых или кобальтовых мицелл, и восстановительных реакций их гидрокомплексов. Авторы<sup>41</sup> полагают, что использование очень чистых химических реагентов при исследовании реакций окисления может дать качественно новые результаты даже для простых и хорошо известных реакций.

Ферраты(VI) являются сильными окислителями и превосходят в этом отношении перманганаты. Даже в слабокислой среде они разрушаются с образованием солей  $\text{Fe}^{III}$  и выделением  $\text{O}_2$ . Порошки Mg, Al, P и S реагируют с твердым  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  при нагревании со вспышкой. Аммиак под действием небольших количеств  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  окисляется в нитрит, а при большом его избытке — в нитрат. Нитриты окисляются до нитратов, двухвалентный марганец до четырехвалентного<sup>43</sup>, иодаты в периодаты<sup>44</sup>, хромит в хромат<sup>45</sup>, арсенит в арсенат<sup>46</sup> и т. д. Перекись водорода в в сильнощелочной среде восстанавливает  $\text{FeO}_4^{2-}$  до  $\text{Fe(OH)}_3$ . Однако, если  $\text{H}_2\text{O}_2$  в присутствии трилона Б добавить к щелочному раствору, содержащему суспендированную  $\text{Fe(OH)}_3$ , то образуется ферратный(VI) раствор<sup>47, 48</sup>. Добавление трилона Б к готовому щелочному раствору феррата(VI) увеличивает скорость его разложения. Причина стимулирующего эффекта трилона на образование  $\text{FeO}_4^{2-}$  с помощью  $\text{H}_2\text{O}_2$  не объяснена.

Органические вещества, такие как бумага, дерево и т. п., медленно окисляются разбавленными растворами ферратов(VI); сахар и яичный альбумин быстро обесцвечиваются ферратные(VI) растворы<sup>30</sup>. Ферраты(VI) не растворяются в спиртах (кроме  $\text{Li}_2\text{FeO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$ ), но постепенно окисляют их в альдегиды.

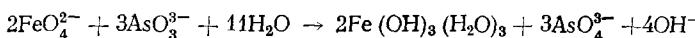
Ферраты(VI) по структуре изоморфны хроматам и сульфатам, образуя с ними твердые растворы<sup>16, 49, 50</sup>. Инфракрасные (ИК) спектры изоморфных соединений  $\text{K}_2\text{XO}_4$  и  $\text{BaXO}_4$  ( $\text{X}^{VI}=\text{S, Se, Cr и Fe}$ ) сходны, особенно в высокочастотной области. Сходство спектров отмечено и для твердых растворов этих соединений<sup>51</sup>.

Спектроскопические исследования ферратов(VI) показали следующие характерные для иона  $\text{FeO}_4^{2-}$  колебательные частоты. В ИК-области ( $220-2000 \text{ см}^{-1}$ ) отмечена полоса поглощения около  $800 \text{ см}^{-1}$ , тройственное расщепляющаяся отчетливо для  $\text{K}_2\text{FeO}_4$ ,  $\text{BaFeO}_4$  и значительно менее отчетливо для  $\text{SrFeO}_4$ <sup>29</sup>. В видимой области обнаружены острый максимум при  $505 \text{ мкм}$  и два минимума — при  $390$  и  $675 \text{ мкм}$ <sup>52, 53</sup>. В высокочастотной видимой и УФ-областях обнаружены большой пик поглощения при  $19600 \text{ см}^{-1}$ , асимметричный с плечом при  $17800 \text{ см}^{-1}$ , и малый пик при  $12700 \text{ см}^{-1}$ <sup>54, 55</sup>. Этот спектр сходен со спектром изоэлектронного иона  $\text{MnO}_4^{3-}$ . Интерпретация электронных спектров  $\text{FeO}_4^{2-}$  и  $\text{MnO}_4^{3-}$  на основе метода MO, разработанная ранее для ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$  и  $\text{MnO}_4^{2-}$ <sup>56</sup>, привела к заключению, что неспаренные электроны должны размещаться на трижды вырожденной орбите. Первоначальные измерения электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)  $\text{FeO}_4^{2-}$  и  $\text{MnO}_4^{3-}$  в щелочных растворах подтвердили это предположение<sup>57</sup>, но более поздние измерения на монокристаллах этих солей приводят к выводу, что неспаренные электроны занимают дважды вырожденную орбиту<sup>58</sup>.

Ферраты(VI) K и Cs парамагнитны<sup>8</sup>; эффективные магнитные моменты составляют 2,8—2,9  $\mu$ в, что соответствует двум неспаренным электронам. Образование правильных тетраэдров возможно только при осуществлении  $sp^3$ - или  $d^3s$ -гибридизаций. Согласно Клемму<sup>8</sup>, у ферратов(VI) осуществляется  $sp^3$ -, а не  $d^3s$ -гибридизация. Это предположение сделано им по аналогии с ионом  $FeO_4^{3-}$ , у которого магнитными исследованиями обнаружены три неспаренных электрона, вследствие чего возможность  $d^3s$ -гибридизации отпадает. Однако из интерпретации изомерного сдвига в мессбаузеровском спектре  $K_2FeO_4$  следует, что ковалентный вклад от кислородных лигандов осуществляется в гибридизированные  $d^3s$ -орбиты железа<sup>59, 60</sup>.

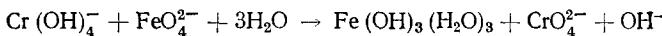
**Анализы.** Известные методы анализа ферратов(VI) основаны на их окислительных свойствах (арсенитный и хромитный методы) или на неустойчивости железной кислоты  $H_2FeO_4$  (газометрический метод).

В основу арсенитного метода положена реакция восстановления ферратного(VI) иона в сильнощелочном растворе арсенита<sup>46</sup>:



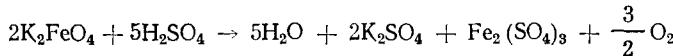
Для обратного титрования избытка арсенита можно использовать броматный (индикатор метиловый оранжевый, 70—80°), цератный (индикатор фенантролин, на холоду) или перманганатный (при добавлении KI) стандартные растворы. Арсенитный метод рекомендуется для анализов чистых, не разложившихся образцов ферратов(VI), не содержащих примесей, способных окислять арсенит.

В основу хромитного метода<sup>45</sup> положено окисление хромита ферратным(VI) ионом в сильнощелочном растворе по реакции:



Титрование хроматного иона производится стандартным раствором  $Fe^{2+}$  при использовании индикатора Na-дифениламиносульфаната. Хромитный метод особенно подходит для анализов разбавленных ферратных растворов. Он модифицирован и для нерастворимых ферратов(VI), реакция с которыми происходит только при продолжительном нагревании (95—100°, 1 час)<sup>24</sup>.

Для ферратов(VI) различной чистоты рекомендуется газометрический метод анализа<sup>17, 61</sup>, использующий разложение железониксльных солей разбавленными кислотами, например



Примеси  $CO_2$  в выделившемся кислороде при анализе образцов, загрязненных карбонатами, устраняются поглощением в растворе KOH.

Восстановление ферратов(VI) иодид-ионами в кислой среде по реакции  $FeO_4^{2-} + 4I^- + 8H^+ \rightarrow Fe^{2+} + 4H_2O + 2I_2$  не может дать количественных результатов ввиду ожидаемого восстановления примесей  $Fe^{III}$ , обычно присутствующих в образцах. Однако иодометрическим методом иногда пользуются для определения активного кислорода (эквивалентного выделившемуся иоду) в сочетании с определением общего железа в образце<sup>16, 17</sup>. Из полученного молярного соотношения  $Fe : O_{акт.}$  легко вычислить степень окисления железа. Реакция KI с растворами ферратов(VI) происходит гладко, без самопроизвольного разложения, однако при взаимодействии нерастворимых  $BaFeO_4$  и  $SrFeO_4$  с KI в кислом растворе, требующем более длительного времени и повышенной температуры, немного  $O_2$  улетучивается, что ведет к заниженным результатам анали-

за<sup>17</sup>. Поэтому для нерастворимых ферратов(VI) правильные значения для Оакт. получают только при газометрическом определении.

*Применение ферратов(VI) и их роль в некоторых производственных процессах.* В последнее время возрос не только теоретический интерес к ферратам(VI), но и интерес со стороны прикладной химии, главным образом в отношении их окислительных функций.

Вильнянский и Пудовкин<sup>62</sup> пришли к выводу, что при получении хромата натрия из природного хромистого железняка в смеси с содой и остальными добавками образуется феррат(VI) натрия, растворяющийся в жидким расплаве реакционной массы при высоких температурах (1150°). При этом феррат(VI) играет роль переносчика кислорода из печного газа к поверхности зерен хромита. Предполагается, что существование  $Na_2FeO_4$  при столь высоких температурах связано с повышением его термической устойчивости при растворении в расплавленном хромате.

Интересными оказались исследования процесса пассивации железа в концентрированной азотной кислоте<sup>63</sup>. Было показано, что пассивность железа обусловливается образованием пленки железной кислоты  $H_2FeO_4$  или родственного ей соединения железа, а не слоя окиси железа, как полагали другие авторы. Соединение шестивалентного железа образуется в анодной области как результат интенсивного местного действия гальванических токов, когда железо реагирует с концентрированной  $HNO_3$ . Одновременно с образованием это соединение хемисорбируется на поверхности железа и в таком состоянии делается химически более стабильным, чем в свободном состоянии (аналогично стабильности хроматной пассивной пленки, хемисорбированной на железе). На него не действуют многие реагенты, с которыми в свободном состоянии оно реагирует, быстро разлагаясь. Железо при взаимодействии с растворами ферратов(VI) (или хроматов) покрывалось такой же пассивной пленкой, какая образовывалась при реакции кислоты с железом. При погружении пассивированного железа в раствор  $NaOH$  наблюдалось появление типичного для феррат-иона красно-фиолетового окрашивания в результате замещения этого иона на поверхности железа предпочтительнее адсорбируемым ионом  $OH^-$ . Такой раствор обладал типичными для феррата(VI) окислительными свойствами. Метастабильная ферратная пленка разрушается при катодном восстановлении, механическом толчке, нагревании и в присутствии талогенид-ионов.

Образование коррозионноустойчивого слоя на металлических поверхностях ферратными(VI) растворами использовано для разработки метода защиты от коррозии железных и стальных отливок<sup>64</sup>. Метод основан на быстром разложении до  $Fe_2O_3$  тонкой оболочки феррата(VI) на металле и раствора феррата(VI). Он заключается в контакте указанных металлов последовательно со щелочным раствором, содержащим восстанавливающий агент (12,5%-ный раствор  $NaOH + 0,4\% 8$ -оксихинолина), и раствором, содержащим феррат щелочного металла (1%).

Ферраты(VI) щелочных металлов нашли применение для обесцвечивания окрашенных примесей в каустических растворах, получаемых в электролитических ваннах<sup>65</sup>. Добавление небольшого количества феррата(VI) (например, 0,5 г  $Na_2FeO_4$ ) к очень большому количеству раствора, содержащего окрашенные примеси (например, 100 л голубого раствора  $NaOH$ ) ведет к обесцвечиванию при незначительном нагревании. Полученный раствор, очищенный от хлора и железа, отвечает промышленным стандартам.

Выгодным оказалось применение  $Na_2FeO_4$  для осаждения гемицеллюз из щелочных растворов с целью их очистки<sup>66</sup>. По сравнению с другими способами осаждения гемицеллюз с помощью  $CuSO_4$ ,

$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{Na}_3\text{AlO}_3$  новый способ позволяет не только лучше очистить щелочной раствор и повысить качество вискозы, но и получать быстро фильтрующийся осадок гемицеллюлозы, используемый для производства побочных продуктов. Получение  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$  рекомендуется осуществлять на заводе электролитическим путем прямо в ваннах, в которых ведется осаждение.

Твердый  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  используется при изготовлении катализаторов, применяемых в синтезах Фишера — Тропша, действуя в них как активатор<sup>67, 68</sup>. Катализатор готовят смешиванием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\alpha$ - или  $\gamma$ -модификации) с порошком феррата(VI) калия (0,2—20 вес. %) в небольшом количестве спирта. Таблетки такого состава нагревают в течение 4 час. при 540° в окислительной атмосфере, а затем в течение приблизительно 24 час. в восстановительной атмосфере при 370—870°.

## II. ФЕРРАТЫ (IV)

Первые работы по синтезу соединений четырехвалентного железа и исследованию их свойств относятся к середине 40-х годов нашего столетия<sup>69</sup>, хотя о возможности существования этих соединений упоминали еще в 1909 г. Мозер и Борк<sup>70</sup>. Они впервые получили ферраты(IV) Sr и Ba, сформулированные ими как  $\text{SrO}\cdot\text{FeO}_2$  и  $\text{BaO}\cdot\text{FeO}_2$ , путем прокаливания в токе  $\text{O}_2$  сухих смесей  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Ba}(\text{OH})_2$  при 600 и 400° соответственно. Как показал позднее Шолдер<sup>71</sup>, полученные таким путем ферраты(IV) Sr и Ba всегда значительно загрязнены примесями окисей железа и щелочноземельных металлов.

В настоящее время известны 4 типа соединений четырехвалентного железа: 1) метаферраты(IV) —  $\text{MFeO}_3$ \* (синтезированы для щелочных металлов, а также для Ba, Sr, Ag и Pb); 2) ортоферраты(IV) —  $\text{M}_2\text{FeO}_4$  (синтезированы для щелочных металлов, Sr и Ba); 3) пентаоксоферраты(IV) —  $\text{M}_3\text{FeO}_5$  (только для Ba); 4) ферраты(IV) типа  $\text{M}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$  (только для Ba и Sr).

**Синтез.** Наиболее простым и распространенным способом получения ферратов(IV) служит термическое окисление механической смеси двух твердых фаз, взятых с таким атомным соотношением  $\text{M} : \text{Fe}$ , которое отвечало бы содержанию этих элементов в получаемом феррате(IV). Изучая окисление смесей двух твердых фаз, Вол<sup>72</sup> установил, что для комплексных соединений \*\* с высокой степенью окисления центрального атома, если не учитывать температуру и давление газа, существуют следующие возможности стабилизации: 1) выбор комплексообразующих лигандов, 2) выбор катиона, 3) изменение отношения числа катионов к центральному атому.

Легко понять, что выбор лигандов оказывает существенное влияние на степень окисления. Когда необходимо стабилизировать низкую или среднюю степень окисления, выбирают лиганды, обладающие малой электроотрицательностью; наоборот, для получения комплексов с высокой степенью окисления центрального атома требуются лиганды с большой электроотрицательностью. К таким относятся фтор и кислород. Кислород, однако, предпочтительнее, так как имеет больше возможностей для стабилизации высших степеней окисления, поскольку он может принимать отрицательный заряд больше единицы, способен образовывать  $\pi$ -связи.

\*  $\text{M}$  — двухвалентный или удвоенный одновалентный металл.

\*\* Имеются в виду металлаты, образующиеся при окислении смесей двух твердых фаз.

Немаловажным фактором для получения высокоокисленных комплексов является выбор катиона. Химический эксперимент показал, что образованию таких комплексов наиболее благоприятствуют большие катионы.

Влияние изменения отношения числа катионов к предполагаемому центральному атому на степень окисления невелико. Так, например, оно соблюдается при окислении смеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O}$ : при отношении  $\text{K} : \text{Fe} = 1 : 1$  образуется  $\text{KFeO}_2$ , при отношении  $2 : 1$  —  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  и при отношении  $3 : 1$  —  $\text{K}_3\text{FeO}_4$ . При окислении же смеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{BaO}$  оно совсем не имеет места: при отношении  $\text{Ba} : \text{Fe} = 1 : 1$  образуется  $\text{BaFeO}_3$ , при отношении  $2 : 1$  —  $\text{Ba}_2\text{FeO}_4$ , при  $3 : 1$  —  $\text{Ba}_3\text{FeO}_5$ . Здесь железо во всех продуктах четырехвалентно.

При синтезе ферратов (IV) в окисляемой смеси могут быть использованы комбинации окиси, закиси, гидроокиси, нитрата железа с окисью, гидроокисью, карбонатом, нитратом и некоторыми другими соединениями щелочного, щелочноземельного или другого металла. Многочисленные опыты по синтезу ферратов (IV) путем окисления смесей двух твердых фаз при меняющихся условиях ( $400$ — $1000^\circ$ , ток сухого или влажного  $\text{O}_2$ ) показали, что в получаемых образцах содержание  $\text{Fe}^{IV}$  не превышает  $90\%$  <sup>32, 71, 74—77</sup>.  $100\%$ -ное содержание  $\text{Fe}^{IV}$  отмечается в единственном случае — при синтезе  $\text{Na}_4\text{FeO}_4$  окислением в токе сухого  $\text{O}_2$  при  $450^\circ$  стехиометрической смеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O}$  <sup>75</sup>. Исследование кинетики реакции окисления механической смеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{BaCO}_3$  в токе  $\text{O}_2$  при  $700$ — $900^\circ$  указало на неполноту взаимодействия исходных компонентов друг с другом при температурах опыта, что обусловливало примеси окислов  $\text{Ba}$  и  $\text{Fe}$  в продукте реакции <sup>73</sup>. Подобные результаты, очевидно, следует ожидать и при окислении других механических смесей.

Эксперименты последних лет <sup>77—80</sup> показали, что целесообразнее получать ферраты (IV) окислением одной твердой фазы, т. е. феррата (III), предварительно приготовленного спеканием вышеуказанных смесей в воздухе или в атмосфере инертного газа при высоких температурах  $1100$ — $1400^\circ$ . Дальнейшее насыщение ферратов (III) кислородом под большим давлением повышает степень окисления железа, доводя содержание  $\text{Fe}^{IV}$  даже до  $100\%$  (см. таблицу). Однако в большинстве случаев ведением синтеза даже при сверхвысоких давлениях  $\text{O}_2$  не удается полностью окислить  $\text{Fe}^{III}$  в  $\text{Fe}^{IV}$ .

В результате неполного окисления  $\text{Fe}^{III}$  в  $\text{Fe}^{IV}$ , которое, по-видимому, связано с недостаточной термической стойкостью ферратов (IV), получаются соединения нестехиометрического состава с содержанием в кристал-

ТАБЛИЦА

Получение ферратов (IV) термическим окислением ферратов (III) кислородом под давлением

№ п. п.	Исходные вещества (керамика)	$t, {}^\circ\text{C}$	$\text{P}_{\text{O}_2}, \text{атм}$	Время, час.	Состав полученного феррата	$\text{Fe}^{IV}/\text{Fe}_{\text{общ}}, \%$	Ссылки на литературу
1	$\text{BaFeO}_{2,5}$	325	18500	184	$\text{BaFeO}_{2,95}$	90	78
2	$\text{BaFeO}_{2,5}$	400	20500	88	$\text{BaFeO}_{2,95}$	90	78
3	$\text{SrFeO}_{2,5}$	1000	65	24	$\text{SrFeO}_{2,98}$	96	79
4	$\text{SrFeO}_{2,5}$	760	337	168	$\text{SrFeO}_3$	100	80
5	$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$	400	15000	144	$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6,9}$	90	77
6	$\text{CaFeO}_{2,5}$	300	200	24	$\text{CaFeO}_{2,5}$	0	81

лической решетке кислородных вакансий. Потеря каждого кислородного иона компенсируется превращением двух ионов  $\text{Fe}^{\text{IV}}$  в два иона  $\text{Fe}^{\text{III}}$ . Отсюда точные эмпирические формулы кислородно-дефицитных соединений: для метаферратов (IV)  $\text{M}(\text{Fe}_{1-2x}^{\text{IV}} \text{Fe}_{2x}^{\text{I}})\text{O}_{3-x}$ , для ортоферратов (IV)  $\text{M}_2(\text{Fe}_{1-2x}^{\text{IV}} \text{Fe}_{2x}^{\text{III}})\text{O}_{4-x}$ , для ферратов (IV) типа  $\text{M}_3\text{Fe}_2\text{O}_7 - \text{M}_3(\text{Fe}_{2-4x}^{\text{IV}} \text{Fe}_{4x}^{\text{III}})\text{O}_{7-2x}$ , где  $0 \leq x \leq 0,5$ .

Гук<sup>82, 83</sup> установил, что степень окисления железа в ферратах в известной мере зависит от площади окисляемой поверхности. Для изучения влияния поверхности три образца  $\text{BaFeO}_{2,5}$ : тонкий порошок со средней величиной зерна  $\sim 5 \text{ мк}$ , керамическая таблетка с пористостью  $\sim 25\%$  и бруск монокристаллов, выращенных в воздухе при охлаждении от точки плавления  $1370^\circ$ , окислялись в одинаковых условиях до прекращения изменения их веса со временем. В результате оказалось, что степень окисления железа в первом образце выше, чем во втором, а во втором выше, чем в третьем. Автор отмечает, что адсорбция кислорода, хотя и имела здесь место, но являлась явно второстепенным фактором, ввиду малых различий в степени окисления у образцов, площади поверхностей которых сильно отличались друг от друга.

Ферраты (IV) Sr и Ba можно получить разложением в окислительной атмосфере комплексных соединений, содержащих железо и щелочноземельный металл, например, таких как  $\text{M}_3[\text{Fe}(\text{OH})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{M}_2[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Sr}$  или  $\text{Ba}$ ). Здесь образование ферратов происходит за счет взаимодействия между собой продуктов разложения комплексов и последующего окисления  $\text{Fe}^{\text{III}}$  в  $\text{Fe}^{\text{IV}}$ . Так, при нагревании гидроксоферратов (III)  $\text{M}_3[\text{Fe}(\text{OH})_6]_2$  в токе  $\text{O}_2$  при  $300-450^\circ$  образуются продукты состава  $\text{MFeO}_3 + 1/2\text{M}(\text{OH})_2$  исключительно с четырехвалентным железом<sup>32, 71</sup>. Попытка удалить из них компонент  $\text{M}(\text{OH})_2$  экстракцией безводным метанолом приводит к значительному разложению метаферратов (IV) (до 56%  $\text{Fe}^{\text{IV}}$ ).

$\text{Sr}_2\text{FeO}_4$ ,  $\text{Ba}_2\text{FeO}_4$  и  $\text{Ba}_3\text{FeO}_5$  со 100%-ным содержанием  $\text{Fe}^{\text{IV}}$  образуются при нагревании в токе  $\text{O}_2$  при  $800^\circ$  смесей  $\text{M}_3[\text{Fe}(\text{OH})_6]_2 + x\text{M}(\text{OH})_2$  ( $x = 1$  для  $\text{M}_2\text{FeO}_4$ ,  $x = 3$  для  $\text{M}_3\text{FeO}_5$ )<sup>75</sup>.

В продуктах, полученных нагреванием в токе  $\text{O}_2$  триоксалатоферратов (III)  $\text{M}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2$ , содержание  $\text{Fe}^{\text{IV}}$  не превышает 75%<sup>84, 85</sup>.

Для получения метаферратов (IV) Sr и Ba из соответствующих ферратов (VI) наиболее подходящими исходными веществами служат ферраты (VI) Ba и Sr. Как уже упоминалось, при хранении препаратов  $\text{BaFeO}_4 \cdot \text{aq}$  происходит изменение их вишнево-красной окраски на густо-черную, сопровождаемое количественным переходом феррата (VI) бария в метаферрат (IV) бария. Выделение кислорода происходит полностью в течение нескольких недель (иногда дней) даже в запаянном стеклянном сосуде, при вскрытии которого кислород улетучивается с громким треском. Существенно то, что коэффициент окисления не падает ниже 0,97 даже при большой продолжительности опыта (240 дней). Для феррата (VI) стронция подобный переход не характерен.

Значительно быстрее, за 7—20 мин., переход  $\text{BaFeO}_4$  в  $\text{BaFeO}_3$  происходит при нагревании свежеприготовленного  $\text{BaFeO}_4$  в 50%-ном растворе KOH или NaOH до  $90-100^\circ$ <sup>32, 38</sup>.  $\text{SrFeO}_4$  в концентрированных растворах щелочей сразу же разлагается до  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  и  $\text{O}_2$ , а в горячем насыщенном растворе  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  переходит в метаферрат (IV) Sr, значительно загрязненный примесями  $\text{Fe}^{\text{III}}$ <sup>32</sup>. Термическим разложением ферратов (VI) Ba и Sr в токе  $\text{O}_2$  при  $700-1000^\circ$  можно получить метаферраты (IV) Ba и Sr с содержанием не более 85—92%  $\text{Fe}^{\text{IV}}$ .

Обменным путем синтезированы только ферраты (IV) лития и серебра.  $\text{Li}_2\text{FeO}_3$  (94—98%  $\text{Fe}^{\text{IV}}$ ) получен при взаимодействии твердых  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  и  $\text{LiOH}$  ( $\text{Li} : \text{Fe} = 8$ ) при  $300^\circ$  и последующем удалении избытка  $\text{LiOH}$  экстракцией абсолютным метанолом при  $-30^\circ$ .  $\text{Ag}_2\text{FeO}_3$  (100%  $\text{Fe}^{\text{IV}}$ ) получен после внесения в раствор  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  при  $0^\circ$   $\text{AgNO}_3$  ( $\text{Ag} : \text{Fe} = 2$ ) и промывания выпавшего осадка этианолом и эфиром при  $0^\circ$ <sup>32</sup>.

*Анализы.* Для определения состава ферратов (IV, V, VI) обычно проводят анализ на содержание составных элементов и выражают их в атомных отношениях  $\text{M} : \text{Fe} : \text{O}_{\text{акт.}}$ . Содержание активного кислорода

$\text{J}' + \text{H}^+$

определяется иодометрически ( $\text{Fe}^{\text{IV}, \text{V}, \text{VI}} \xrightarrow{\text{J}'} \text{Fe}^{\text{II}}$ ) или газометрически ( $\text{Fe}^{\text{IV}, \text{V}, \text{VI}} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{Fe}^{\text{III}}$ ). Газометрический метод можно использовать как самостоятельный для анализов на содержание  $\text{Fe}^{\text{IV}}$ <sup>61</sup>. Оригинальный метод определения  $\text{Fe}^{\text{IV}}$  предложил Мори<sup>86</sup>. Образец феррата (IV) растворяется в солянокислом растворе, содержащем известное количество ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , восстанавливающих  $\text{Fe}^{\text{IV}}$  до  $\text{Fe}^{\text{III}}$ . Из общего количества ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и остатка непрореагировавших ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в растворе определяют количество  $\text{Fe}^{\text{IV}}$  и  $\text{Fe}^{\text{III}}$  в образце. Анализ ведется в токе  $\text{CO}_2$  во избежание окисления  $\text{Fe}^{2+}$  кислородом воздуха.

Некоторые авторы в качестве метода аналитического исследования использовали мессбауэровские спектры, в которых соотношение интенсивностей характеристических пиков  $\text{Fe}^{\text{III}}$  и  $\text{Fe}^{\text{IV}}$  принимали равным соотношению концентраций соответствующих ионов<sup>85, 87</sup>. Правильность полученных результатов подтверждалась химическим анализом.

*Химические свойства.* Все ферраты (IV) щелочных металлов — рыхлые черные порошки без явной кристаллической структуры, устойчивые при комнатной температуре и отсутствии влаги. В водных растворах или разбавленных растворах щелочей они диспропорционируют с образованием соответствующих ферратов (VI) и  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Исключением является  $\text{Li}_2\text{FeO}_3$ , который в воде разлагается до  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  с выделением  $\text{O}_2$ <sup>32</sup>. Ферраты (IV) щелочных металлов используют как окисляющие агенты для органических веществ и для очистки воды<sup>88</sup>.

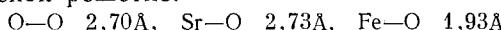
Все ферраты (IV) щелочноземельных металлов — черные или темно-серые порошки, устойчивые на воздухе, за исключением  $\text{Ba}_3\text{FeO}_5$ . Последний во влажном воздухе через несколько минут диспропорционирует предположительно с образованием  $\text{BaFeO}_4$ , меняя черную окраску на вишнево-красную. В токе  $\text{O}_2$  все ферраты (IV) Sr и Ba устойчивы до  $700$ — $1000^\circ$ ; в воде они не растворяются, но постепенно ( $\text{BaFeO}_3$  — очень медленно) разлагаются до солей щелочноземельных металлов, соли  $\text{Fe}^{\text{III}}$  и  $\text{O}_2$ . При действии соляной кислоты одновременно с  $\text{O}_2$  выделяется  $\text{Cl}_2$ .

Метаферраты (IV) Ba и Sr в воздухе начинают разлагаться с  $320^\circ$ . Реакция разложения носит характер обратимой термической диссоциации<sup>89</sup>. При повышении температуры упругость диссоциации, равная атмосферному давлению кислорода, достигается фазой  $\text{M}(\text{Fe}_{1-2x}^{\text{IV}} \text{Fe}_{2x}^{\text{III}}) \cdot \text{O}_{3-x}$  все с более увеличивающимся дефицитом по кислороду.

*Структура и физические свойства.* Серии ферратов (IV)  $\text{SrFeO}_3$ ,  $\text{Sr}_2\text{FeO}_4$ ,  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$  являются структурными аналогами соответствующих титанатов  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ ,  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ <sup>77</sup>. Между этими тремя структурными типами ферратов (IV) существует связь, заключающаяся в том, что соединения, более богатые щелочноземельным металлом, производятся от перовскитной структуры путем введения слоев из ионов Sr и O между простыми или удвоенными перовскитными слоями.

Исследования ряда авторов<sup>85, 86, 90—92</sup> показали, что для соединений состава  $\text{M}(\text{Fe}_{1-2x}^{\text{IV}} \text{Fe}_{2x}^{\text{III}}) \text{O}_{3-x}$ ,  $\text{M}_3(\text{Fe}_{2-4x}^{\text{IV}} \text{Fe}_{4x}^{\text{III}}) \text{O}_{7-2x}$  характерно постоянство кристаллической структуры в довольно широких пределах значе-

ний  $x$ . Так, по Бризи<sup>91</sup>, в одной фазе с идеальной структурой перовскита, подобной  $\text{SrTiO}_3$ , кристаллизуются соединения состава  $\text{Sr}(\text{Fe}^{\text{IV}}_{1-2x} \text{Fe}^{\text{III}}_{2x})\text{O}_{3-x}$ . В линиях рентгенограмм образцов с различной степенью окисления (40, 50, 75%  $\text{Fe}^{\text{IV}}$ ) никакого значительного сдвига не наблюдалось, значения параметра решетки, равные 3,853 Å, практически не менялись. В данном случае сжатие, которое, казалось бы, должно произойти с уменьшением количества кислородных ионов и образованием пустых мест в решетке, почти полностью компенсируется увеличением ионного радиуса железа при переходе от четырехвалентного к трехвалентному состоянию. Отмеченное постоянство решетки дало возможность предположить, что любому соединению  $\text{SrFeO}_{3-x}$ , в том числе и стехиометрическому, можно присвоить параметр решетки, не выходящий за пределы значения 3,85 Å. На основании этого можно рассчитать минимальное расстояние между ионами в кубической решетке:



Радиус  $\text{Fe}^{\text{IV}}$ , равный 0,58 Å, эмпирически получен при вычитании из последней величины значения радиуса иона кислорода (1,35 Å). Но 0,58 Å — приблизительное значение. Фактически мы имеем плотную упаковку ионов Sr и O, а ионы Fe занимают лишь свободное пространство в центре октаэдра, образованного ионами кислорода.

Параметр решетки недавно синтезированного стехиометрического  $\text{SrFeO}_3$  действительно оказался равным 3,850 Å. Однако, как установлено детальными рентгенографическими исследованиями<sup>80</sup>, в соединениях  $\text{SrFeO}_{3-x}$ , в отличие от данных Бризи<sup>91</sup>, по мере увеличения кислородного дефицита параметр кубической ячейки постепенно, хотя и незначительно, но увеличивается. При потере кислорода, начиная с состава  $\text{SrFeO}_{2,84}$ , обнаруживается тетрагональное искажение кубической перовскитной ячейки\*. При приближении составов к  $\text{SrFeO}_{2,5}$  тетрагональная ячейка постепенно переходит в моноклинную перовскитную<sup>93</sup>. Таким образом, по мере восстановления  $\text{Fe}^{\text{IV}}$  в  $\text{Fe}^{\text{III}}$  в системе  $\text{SrFeO}_3 - \text{SrFeO}_{2,5}$  происходит понижение симметрии перовскитной ячейки, связанное с изменением степени окисления железа.

Первые работы по исследованию структуры метаферратов  $\text{BaFeO}_{3-x}$ <sup>74, 94, 95</sup> показали, что полученные кубическая ( $a=3,995$  Å), тетрагональная ( $a=3,981$  Å,  $c=4,005$  Å) и гексагональная ( $a=5,69$  Å,  $c=13,89$  Å) фазы этих соединений аналогичны по структуре соответствующим фазам широко известного сегнетоэлектрика  $\text{BaTiO}_3$ . Это обстоятельство вызвало особый интерес к соединениям  $\text{BaFeO}_{3-x}$  и послужило толчком к дальнейшему исследованию их структуры<sup>78, 84-86, 91, 96-98</sup>.

Часть исследователей считала, что те структуры, которые обнаружены у ферратов  $\text{BaFeO}_{3-x}$ , должны принадлежать и стехиометрическому  $\text{BaFeO}_3$ , а некоторые, не производя анализа состава исследованных образцов, приписывали их структуру непосредственно  $\text{BaFeO}_3$ . Если образцы  $\text{BaFeO}_3$  с известным составом, полученные различными способами, расположить в порядке нарастания содержания  $\text{Fe}^{\text{IV}}$ , то прослеживается следующее изменение их структуры. Высокоокисленные составы, как правило, имеют гексагональную структуру<sup>78, 86, 91</sup>, которая может сохраняться вплоть до составов  $\text{BaFeO}_{2,70}$ <sup>86</sup>, причем по мере уменьшения содержания  $\text{Fe}^{\text{IV}}$  в образцах параметр элементарной ячейки постепенно увеличивается. При потере кислорода, начиная с составов  $\text{BaFeO}_{2,88}$  (76%  $\text{Fe}^{\text{IV}}$ ), обнаруживаются структура кубического перовскита и ее искажения — тетрагональное, ромбодрическое, моноклинное и триклиникое<sup>84-86, 96</sup>. Ди-

\* Степень тетрагональности очень мала ( $c:a \sim 1,005$ ). Как отмечено, образцы «почти кубические». Вероятно, поэтому искажение ячейки могло быть не замечено в образцах Бризи<sup>91</sup>.

намика их перехода такова, что с уменьшением содержания  $\text{Fe}^{\text{IV}}$  наблюдается постепенное понижение симметрии первовскитной ячейки. Таким образом, анализ литературных данных приводит к выводу о том, что структурные изменения  $\text{BaFeO}_{3-x}$  связаны с изменением степени окисления железа в нем.

Принципиальное значение сделанного вывода заключается в том, что фазы метаферрата бария, аналогичные по структуре полиморфным модификациям  $\text{BaTiO}_3$ , принадлежат не  $\text{BaFeO}_3$ , а разным соединениям в системе  $\text{BaFeO}_3$  —  $\text{BaFeO}_{2,5}$ .

Вывод о том, что  $\text{BaFeO}_3$  не является полным структурным аналогом  $\text{BaTiO}_3$ , поскольку метаферрату (IV) соответствует одна гексагональная структура, был подтвержден недавними рентгеноструктурными исследованиями  $\text{M}(\text{Fe}_{1-2x}^{\text{IV}} \text{Fe}_{2x}^{\text{III}})\text{O}_{3-x}$  с содержанием  $\text{Fe}^{\text{IV}}$  от 0 до 100%, исходным продуктом для получения которых явился  $\text{BaFeO}_4$ <sup>99</sup>.

Экспериментально установлено, что термическая устойчивость гексагональной фазы  $\text{BaFeO}_{3-x}$  растет с увеличением давления кислорода. В воздухе она существует до  $915^\circ$ , при 10 атм  $\text{O}_2$  — до  $1250^\circ$ , при 50 атм  $\text{O}_2$  и  $1412^\circ$  она плавится без разложения<sup>82</sup>.

Существование  $\text{Fe}^{\text{IV}}$  в ферратах (IV) и значительная ковалентность связи между Fe и координирующими его ионами кислорода подтверждены результатами исследований мессбауэровских спектров<sup>77, 79, 87, 96, 100</sup>. Характер ковалентной связи подобен той, которая наблюдалась в соединениях с  $\text{Fe}^{\text{VI}}$ . В мессбауэровских спектрах обнаружены изомерные сдвиги, обусловленные четырехвалентным состоянием железа. Теоретически рассчитанный изомерный сдвиг для свободного иона  $\text{Fe}^{4+101}$ , равный  $-1,30$  мм/сек, более отрицателен в сравнении с экспериментальными значениями, полученными для соединений с  $\text{Fe}^{\text{IV}}$ . Так, для  $\text{SrFeO}_3$  изомерный сдвиг равен  $-0,17$  мм/сек, для  $\text{BaFeO}_{2,95}$  —  $0,29$  мм/сек при  $298^\circ\text{K}$ . Эти более положительные значения интерпретируются как результат значительного ковалентного вклада в  $3d$ -орбиты иона  $\text{Fe}^{4+}$  от кислородных лигандов. Из сопоставления значений изомерных сдвигов для  $\text{BaFeO}_{2,95}$  и  $\text{SrFeO}_3$  заключено, что ковалентный вклад в связь Fe—O у  $\text{BaFeO}_3$  меньше, чем у  $\text{SrFeO}_3$ . Сравнение изомерных сдвигов  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6,9}$  и  $\text{SrFeO}_3$  показало, что введение слоев ионов Sr и O между удвоенными первовскитными слоями незначительно отражается на связи. В спектрах ферратов с дефицитом по кислороду обнаруживается квадрупольное расщепление, свидетельствующее о присутствии  $\text{Fe}^{\text{III}}$  наряду с  $\text{Fe}^{\text{IV}}$ .

Как полагают<sup>78</sup>, интересное будущее  $\text{BaFeO}_3$  связано прежде всего с его необычными магнитными свойствами. При охлаждении  $\text{BaFeO}_{2,95}$  обнаружен резкий переход от ферримагнетизма к антиферромагнетизму при  $164^\circ\text{K}$ . Максимальное значение удельной намагниченности  $\sigma_g = 13,8$  эл. магн. ед. при  $164^\circ\text{K}$ . Изменение магнитной упорядоченности сопровождается скачком температурной зависимости удельной электропроводности. При температуре перехода фиксируется пик на кривой  $\log \rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$ . Ниже температуры перехода никакого отклонения от гексагональной симметрии не наблюдалось.

Стехиометрический  $\text{SrFeO}_3$  антиферромагнитен с температурой Нееля  $130^\circ\text{K}$ . Он обладает аномальными электрическими свойствами. Керамические диски из этого материала являются хорошими проводниками ( $\rho \approx 10^{-3} \text{ ом} \cdot \text{см}^{-1}$ ) с таким температурным коэффициентом, как у металлических проводников<sup>80</sup>.

$\text{SrFeO}_3$  образует неограниченные твердые растворы с  $\text{SrTiO}_3$ <sup>102</sup> с линейным увеличением параметра решетки  $a$  при замене  $\text{Fe}^{\text{IV}}$  на  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ .

Перовскитные серии твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$  получены в атмосфере кислорода при замене трехвалентного La двухвалентным  $\text{Sr}^{79, 103}$ . С повышением давления кислорода в процессе синтеза дефицит кислорода в твердых растворах уменьшается практически до нуля. Стехиометрические составы  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  имеют искаженные перовскитные структуры.

В системе твердых растворов  $\text{SrFeO}_3 - \text{BiFeO}_3$  по мере увеличения замены Sr на Bi осуществляется структурный переход: кубическая  $\rightarrow$  тетрагональная  $\rightarrow$  кубическая решетки<sup>104</sup>.

Таубер<sup>105</sup> получил из расплава, содержащего  $\text{Ba} : \text{Bi} : \text{Fe} = 1 : 2 : 3$  дендридные кубические кристаллы  $(\text{Ba}_{0.33}\text{Bi}_{0.67})(\text{Fe}_{0.67}^{\text{III}}\text{Fe}_{0.33}^{\text{IV}})_3\text{O}_3$  с параметрами решетки, очень близкими к кубическому  $\text{BaFeO}_{3-x}$ .

$\text{BaFeO}_3$  образует твердые растворы с  $\text{BaTiO}_3$ . Выводы авторов<sup>106</sup> о том, что добавление небольших количеств  $\text{BaFeO}_3$  (3—5%) к титанату резко изменяет его структуру из тетрагональной в гексагональную нельзя считать верными по отношению к  $\text{Fe}^{\text{IV}}$ , так как образцы твердых растворов получены ими по технологии, исключающей образование  $\text{Fe}^{\text{IV}}$  (обжиг при 1380°). В этом случае отмеченное резкое изменение структуры и сегнетоэлектрических свойств происходит за счет внедрения в решетку  $\text{BaTiO}_3$  ионов  $\text{Fe}^{\text{III}}$ .

### III. ФЕРРАТЫ (V)

Из соединений пятивалентного железа известны только ферраты (V) калия, натрия и рубидия. Первым из них синтезирован  $\text{K}_3\text{FeO}_4$  в 1956 г. окислением смеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{KO}_x$  в токе  $\text{O}_2$  при 400—500°<sup>7</sup>. Получаемый таким способом  $\text{K}_3\text{FeO}_4$  всегда содержит незначительные количества  $\text{KFeO}_2$  и  $\text{KO}_x$ . Феррат (V) калия в смеси с  $\text{KFeO}_2$  образуется и при термическом разложении  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  при 700° в токе  $\text{O}_2$ <sup>17</sup> (см. стр. 1979). Чистый  $\text{K}_3\text{FeO}_4$  получается при взаимодействии  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{KFeO}_2$  или  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  с безводным KOH ( $\text{Fe} : \text{K} = 1 : 3$ ) в токе  $\text{O}_2$  при 600—700°<sup>107</sup>.

При окислении смесей  $\text{RbO}_x$  или  $\text{RbOH}$  с  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при 600° в токе  $\text{O}_2$  образуется феррат (V) рубидия состава  $\text{Rb}_3\text{FeO}_{4.4-4.7}$ , содержащий перекись. При кратковременном нагревании при 350° в токе  $\text{N}_2$  эти продукты переходят в  $\text{Rb}_3\text{FeO}_4$ <sup>107</sup>.

Получить феррат (V) натрия соответствующими реакциями не удалось. Но  $\text{Na}_3\text{FeO}_3$ , синтезированный из  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{O}_2$  в токе  $\text{N}_2$  при 600°, реагируя с  $\text{O}_2$ , переходит в  $\text{Na}_3\text{FeO}_4$  в степени, пропорциональной давлению кислорода. Так, при 20 атм  $\text{O}_2$  в продукте реакции — 40 мол. %, при 120 атм — 80 мол. %  $\text{Na}_3\text{FeO}_4$  и, весьма вероятно, при 200 атм  $\text{O}_2$  происходит количественный переход  $\text{Na}_3\text{FeO}_3$  в  $\text{Na}_3\text{FeO}_4$ <sup>107</sup>.

В разбавленных  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HNO}_3$  ферраты (V) разлагаются до  $\text{Fe}^{\text{III}}$  с выделением  $\text{O}_2$ , и при взаимодействии с  $\text{HCl}$  наряду с  $\text{O}_2$  выделяется  $\text{Cl}_2$ . В воде или разбавленных щелочах происходит реакция диспропорционирования



Содержание активного кислорода может быть определено иодометрически только в очень чистых ферратах (V); при наличии в них примесей  $\text{MFeO}_2$  или  $\text{MO}_x$  правильные результаты дает только газометрический метод. Количество  $\text{Fe}^{\text{V}}$  в образцах можно определить исходя из анализа продуктов диспропорционирования, согласно которому 66,6%  $\text{Fe}^{\text{V}}$  переходит в  $\text{Fe}^{\text{VI}}$ .

$\text{K}_3\text{FeO}_4$  начинает разлагаться в токе  $\text{O}_2$  выше 700° по реакции  $\text{K}_3\text{FeO}_4 = \text{KFeO}_2 + \text{K}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ . При 250—500° в токе  $\text{O}_2$   $\text{K}_3\text{FeO}_4$  медленно переходит в

дит в  $KFeO_2 + 2KO_x$ , причем в этом случае продукты распада образуются не в результате простого разложения  $K_3FeO_4$ , а при взаимодействии его с молекулярным кислородом. Это было выяснено из сравнительных опытов нагревания  $K_3FeO_4$  в токе  $O_2$  и  $N_2$ . В последнем при указанных температурах феррат(V) калия не изменяется. Судя по анализу продуктов разложения  $K_3FeO_4$  в  $O_2$  под давлением в 100 атм при температурах до 400° предполагается следующий процесс:  $K_3FeO_4 + 0,75O_2 = KFeO_2 + + 2KO_{1,75}$ <sup>107</sup>.

В отличие от феррата(V) калия, у  $Na_3FeO_4$  в токе  $O_2$  начиная с 200—250° происходит отдача активного кислорода с переходом  $Fe^V$  в  $Fe^{IV}$ .

Дебаеграммы  $K_3FeO_4$  показали его рентгеноаморфность. Магнитные измерения дали значение эффективного магнитного момента 3,6—3,7 мв<sup>7</sup>. Эти значения приближаются к ожидаемому для  $Fe^V$  спиновому магнитному моменту трех неспаренных электронов, равному 3,87 мв.

Соединения восьмивалентного железа не реализуются. Вычисленные Ионовой и Дяткиной<sup>108</sup> энергии сродства к электрону у изоэлектронных окси-анионов первого переходного ряда, завершением которого является молекула  $FeO_4$ , изменяются следующим образом:  $TiO_4^{4-}$  2,4 эв,  $VO_4^{3-}$  3,8 эв,  $CrO_4^{2-}$  5,5 эв,  $MnO_4^-$  7 эв,  $FeO_4$  10,7 эв.

Как видно, молекула  $FeO_4$  должна обладать очень большой энергией сродства к электрону, чем и объясняется трудность получения четырехокиси железа и перфирратного иона.

## ЛИТЕРАТУРА

1. E. F. Fremy, J. Pharm. Chem., 3, 97 (1843).
2. E. F. Fremy, C. r., 16, 187 (1843).
3. В. В. Доронин, Труды Сиб. Технол. инст., 24, 37 (1959).
4. T. Wallace, A. Flek, J. Chem. Soc., 119, 1854 (1921).
5. Д. К. Горалевич, ЖРФХО, 58, 1143 (1926).
6. U. Croatto, Ricerca Sic., 19, 1007 (1949).
7. K. Wahl, W. Klemm, G. Vehrmeier, Ztschr. anorg. allgem. Chem., 285, 322 (1956).
8. W. Klemm, C. Brendel, G. Vehrmeier, Chem. Ber., 93, 1506 (1960).
9. G. Grube, W. Gmelin, Ztschr. Electrochem., 26, 153 (1920).
10. J. W. Mellor, Comp. Treat. Inorg. u. Theor. Chem., 13, 929 (1934).
11. Б. А. Петров, Б. Ф. Ормонт, ЖХХ, 7, 1690 (1937).
12. J. Tousek, Coll. Czech. Chem. Commun., 27, 908 (1962).
13. J. M. Schreyer, Thesis, Higher Valence Comp. of Iron., Oregon, 1948.
14. H. J. Hrostowcki, A. B. Scott, J. Chem. Phys., 18, 105 (1950).
15. G. W. Thompson, L. T. Ockerman, J. M. Schreyer, J. Am. Chem. Soc., 73, 1379 (1951).
16. B. Helferich, K. Lang, Ztschr. anorg. allgem. Chem., 263, 169 (1950).
17. R. Scholder, H. V. Bunsen, F. Kindervater, W. Zeiss, Там же, 282, 268 (1955).
18. J. Tousek, A. Touškova, Chem. zvesti, 11, 113 (1957).
19. И. Н. Беляев, И. Г. Кокаровцева, Ж. неорг. химии, 13, 932 (1968).
20. J. R. Gump, W. F. Wagner, Trans. Kentucky. Acad. Sci., 15, 112 (1954).
21. L. T. Ockerman, J. M. Schreyer, Chemist Analyst, 40, 83 (1951).
22. L. T. Ockerman, J. M. Schreyer, J. Am. Chem. Soc., 73, 5478 (1951).
23. W. Eidman, L. Moeser, Chem. Ber., 36, 2290 (1903).
24. J. R. Gump, W. F. Wagner, J. M. Schreyer, Anal. Chem., 26, 1957 (1954).
25. L. Losana, Gazz. Chim. Ital., 55, 471 (1925).
26. M. Helmut, Haendler and Roland E. Noftle, Bol. Soc. Quim. Peru, 29 (1), 10 (1963).
27. W. Klemm, Angew. Chem., 66, 468 (1954).
28. R. Scholder, Ztschr. angew. chem., 64, 428 (1952).
29. N. Becarud, C. Dural, C. r., 257, 1930 (1963).
30. V. Moeser, J. pract. chem., 56, 428 (1897).
31. R. Scholder, Angew. Chem., 66, 461 (1954).
32. R. Scholder, F. Kindervater, W. Zeiss, Ztschr. anorg. allgem. Chem., 283, 338 (1956).
33. J. M. Schreyer, L. T. Ockerman, Anal. Chem., 23, 1312 (1951).

34. W. F. Wagner, G. R. Gump, E. N. Hart, Там же, **24**, 1497 (1952).
35. J. Tousek, Coll. Czech. Chem. Commun., **27**, 908 (1962).
36. J. R. Mills, W. C. Smith, Ам. пат. 768090 (Aug. 7, 1956); C. A., **50**, 17357g (1956).
37. E. Torikai, Y. Kawami, Bunseki Kadaku., **13**, 55 (1964).
38. M. Wronska, Roczn. chem., **36**, 789 (1962).
39. M. Wronska, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. Chem., geol. et geograph., **7**, 137 (1959).
40. B. Jezowska-Treibatowska, M. Wronska, Bull. Acad. Polon. Sci., Class III, **5**, 659 (1957).
41. B. Jezowska-Treibatowska, M. Wronska, Congr. Intern. chim. pure et appl., 16<sup>th</sup>, Paris, 1957.
42. J. Veprek-Siska, V. Ettel, Chem. a. Ind., **13**, 548 (1967).
43. G. W. Thompson, J. M. Schreyer, Chem. Analyst, **40**, 56 (1951).
44. J. M. Schreyer, Там же, **44**, 21 (1955).
45. J. M. Schreyer, G. W. Thompson, L. T. Ockerman, Anal. Chem., **22**, 1429 (1950).
46. J. M. Schreyer, G. W. Thompson, Там же, **22**, 691 (1950).
47. F. R. Duke, T. W. Hass, J. Phys. Chem., **65**, 304 (1961).
48. G. L. Kochanny, J. A. Timnick, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2777 (1961).
49. L. W. Retgars, Ztschr. phys. Chem., **10**, 529 (1892).
50. H. Krebs, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **263**, 175 (1950).
51. P. Tarte, G. Nizet, Spectroch. acta, **20**, 503 (1964).
52. Z. G. Kaufman, J. M. Schreyer, Chem. Analyst, **45**, 22 (1956).
53. R. H. Wood, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2038 (1958).
54. A. Carrington, D. Schonland, M. C. R. Symons, J. Chem. Soc., **1957**, 659.
55. C. Furlani, A. Ciana, G. Battici, Fac. sci., Int. Chim., **25**, 12 (1958).
56. M. Wolfsberg, L. Helngolz, J. Chem. Phys., **20**, 837 (1952).
57. A. Carrington, D. J. E. Ingram, D. S. Schonland, M. C. R. Symons, J. Chem. Soc., **1956**, 4710.
58. A. Carrington, D. J. E. Ingram, K. A. K. Lott, D. S. Schonland, M. C. R. Symons, Proc. Roy. Soc., **254**, 101 (1960).
59. G. K. Wertheim, R. H. Herber, J. Chem. Phys., **36**, 2497 (1962).
60. W. Kerler, W. Neuwirth, E. Fluck, Ztschr. Phys., **175**, 200 (1963).
61. Z. Valr, J. Tousek, A. Touskova, Chem. zvesti, **11**, 30 (1957).
62. Я. Е. Вильянский, О. И. Пудовкин, ЖПХ, **22**, 683 (1949).
63. H. H. Uhlid, T. L. O'Connell, J. Electrochem. Soc., **102**, 562 (1955).
64. J. R. Harrison, Ам. пат. 2728695 (1965); C. A., **50**, 4764d (1955).
65. J. M. Schreyer, Ам. пат. 2536703 (1951); C. A., **45**, 4415 (1951).
66. F. Kozma, Chem. Zvesti, **9**, 444 (1955).
67. M. A. Mosesman, Ам. пат. 2455696 (1948); C. A., **43**, 1950g (1949).
68. M. A. Mosesman, Ам. пат. 2470784 (1949); C. A., **43**, 6338g (1949).
69. M. Erchak, J. Fankuchen, R. Ward, J. Am. Chem. Soc., **68**, 2085 (1946).
70. L. Moeser, H. Borch, Chem. Ber., **42**, 4279 (1909).
71. R. Scholder, Ztschr. Electrochem., **56**, 879 (1952).
72. K. Wahl, W. Klemm, G. Vehrmeyer, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **285**, 223 (1956).
73. И. Н. Беляев, И. Г. Кокаровцева, Изв. ВУЗов, Химия и хим. технол., **12**, 539 (1969).
74. Е. Г. Фесенко, О. И. Прокопало, Кристаллография, **1**, 520 (1956).
75. R. Scholder, H. V. Bunsen, W. Zeiss, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **283**, 330 (1956).
76. J. R. Harrison, R. C. Toole, Ам. пат. 2835553 (1958); C. A., **52**, 20939c (1958).
77. P. K. Gallagher, J. B. MacChesney, D. N. E. Buchanan, J. Chem. Phys., **45**, 2466 (1966).
78. J. B. MacChesney, J. F. Potter, R. C. Scherwood, H. J. Williams, Там же, **43**, 3317 (1965).
79. U. Shimony, J. M. Knudsen, Phys. Rev., **144**, 361 (1966).
80. J. B. MacChesney, R. C. Sherwood, J. F. Potter, J. Chem. Phys., **43**, 1907 (1965).
81. S. Shigemitsu, K. Fumikazu, K. Shichi, K. Mitsue, Mem. Inst. Scient and Industr. Res. Osaka Univ., **24**, 127 (1967).
82. H. J. Van Hook, J. Phys. Chem., **68**, 3786 (1964).
83. H. J. Van Hook, Am. Ceram. Soc. Bull., **43** (4), 283 (1964).
84. P. K. Gallagher, Inorg. Chem., **4**, 965 (1965).
85. A. C. Fraker, J. Phys. Chem., **69**, 4395 (1965).
86. S. Mori, J. Am. Ceram. Soc., **48**, 165 (1965).
87. G. Shirane, D. E. Cox, S. L. Ruby, Phys. Rev., **125**, 1158 (1962).

88. R. Scholder, H. V. Bunsen, Пат. ФРГ 1013272 (1957); С. А., **54**, 16726 (1960).
89. И. Г. Кокаровцева, И. Н. Беляев, ЖФХ, **43**, 2639 (1969).
90. C. Brisi, Ricerca Sci., **24**, 1858 (1954).
91. C. Brisi, Ann. Chim. (Rome), **45**, 431 (1955).
92. C. Brisi, Там же, **51**, 1355 (1961).
93. H. Watana be, J. Phys. Soc. Japan, **12**, 515 (1957).
94. W. W. Malinofsky, H. Kedesdy, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3090 (1954).
95. О. И. Прокопало, Е. Г. Фесенко, Изв. АН СССР, сер. физ., **22**, 1488 (1958).
96. P. K. Gallagher, J. B. MacChesney, J. Chem. Phys., **43**, 516 (1965).
97. B. E. Gushee, L. Katz, R. Ward, J. Am. Chem. Soc., **79**, 21 (1957).
98. S. W. Derbyshire, A. C. Fraker, H. H. Stadelmier, Acta cryst., **14**, 1293 (1961).
99. И. Н. Беляев, Е. Г. Фесенко, В. С. Филиппев, И. Г. Кокаровцева, Кристаллография, **14**, 908 (1969).
100. P. K. Gallagher, J. B. MacChesney, D. N. E. Bunchanan, J. Chem. Phys., **41**, 2429 (1964).
101. L. R. Valkier, G. K. Wertheim, V. Jaccarino, Phys. Rev. Letters, **6**, 98 (1961).
102. T. R. Clevenger, J. Am. Ceram. Soc., **46**, 207 (1963).
103. J. S. Waugh, MIT Technical Report, **152**, August, 1960.
104. J. B. MacChesney, J. J. Jetzt, J. F. Potter, H. J. Williams, H. C. Sherwood, J. Am. Ceram. Soc., **49**, 644 (1966).
105. A. Tauber, J. A. Kahn, R. O. Savage, Acta cryst., **15**, 1184 (1962).
106. Е. Г. Фесенко, О. И. Прокопало, Кристаллография, **1**, 703 (1956).
107. R. Scholder, Bull. soc. chim. France, **1965** (4), 1113.
108. Г. В. Ионова, М. Е. Дяткина, Ж. структ. химии, **6**, 796 (1965).

Ростовский на Дону  
Гос. университет  
Сибирский металлургический  
институт, Новокузнецк