

УДК 546.728:541.51

## МЕССБАУЭРОВСКАЯ ДИАГНОСТИКА ОКСОПРОИЗВОДНЫХ ЖЕЛЕЗА СИСТЕМЫ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—Na}_2\text{O}_2$

© 2014 г. Д. А. Панкратов\*, \*\*

\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

\*\*Московский педагогический государственный университет

e-mail: pankratov@radio.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 01.07.2013 г.

Методом мессбауэровской спектроскопии изучены различные составы оксопроизводных железа при взаимодействии с пероксидом натрия. Рассмотрено несколько вариантов математического описания экспериментальных спектров. Полученные результаты не подтверждают ранее выдвинутые в литературе гипотезы об образовании в данных условиях соединений железа в степенях окисления выше (6+). Показано, что при большом избытке пероксида щелочного металла наиболее вероятно образование как минимум двух производных железа (V) в тетраэдрическом окружении. В мессбауэровских спектрах они характеризуются изомерными сдвигами  $-0.45$  и  $-0.51$  мм/с, и необычно большими квадратурными расщеплениями  $-1.32$  и  $1.94$  мм/с (при комнатной температуре).

DOI: 10.7868/S0002337X14010151

### ВВЕДЕНИЕ

Условно принято разделять зарядовые состояния элементов в соединениях на низшие, средние и высшие степени окисления (с.о.). Полагают, что в наиболее распространенных соединениях, элементы находятся в средних с.о. Как правило, их отличает высокая термодинамическая стабильность при различных условиях. Элементы в них могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. К соединениям элементов в высших с.о. [1] относят те, в которых они формально находятся в высокозарядном состоянии, и проявляют в основном окислительные свойства. Такие соединения обычно термодинамически малоустойчивы, или устойчивы лишь в определенных условиях (температура,  $pH$ , природа растворителя и пр.). При этом следует различать теоретически возможную высшую с.о., и экспериментально достижимую. Так, например, для железа к средним обычно относят с.о. 2+ и III. Известно, что в большинстве железосодержащих минералов элемент находится именно в этих с.о. [2]. Соединения, содержащие атом железа в более высоких с.о., относят к высшим с.о. Так, с.о. 6+ для железа считается максимально экспериментально достижимой высшей с.о. Таких веществ — ферратов (VI), известно немного. Они проявляют сильные окислительные свойства, а области их существования ограничиваются низкой температурой и либо твердой фазой, либо сильнощелочными растворами [3]. С.о., являющиеся промежуточными между (3+) и (6+), для железа представлены всего лишь несколькими примерами [4,

5, 6]. Они образуются и существуют, как правило, в очень специфических условиях.

Теоретически максимально достижимой для железа считается с.о. равная (8+) [7]. Более того, в литературе приводятся не подтвержденные данные о синтезе и исследовании соответствующих соединений железа [8, 9]. Несмотря на внутренние противоречия в описании свойств материалов содержащих железо в столь высокозарядном состоянии, идеи получения, стабилизации и практического применения соединений железа в экстремальных степенях окисления тем не менее становятся объектом патентной защиты [10]. Причем в качестве единственного метода идентификации зарядового состояния железа в препаратах авторы использовали метод мессбауэровской спектроскопии. В частности в недавней работе [11] в продуктах спонтанной дегградации соединений железа, образующихся в избытке пероксида натрия, якобы подтверждена возможность образования соединений железа в с.о. (7+) и (8+). К подобному выводу авторы пришли при интерпретации мессбауэровских спектров. С применением сложного математического аппарата [12] ими из плохо разрешенных спектров были выделены несколько резонансных линий с изомерными сдвигами в интервале от  $-1.58$  до  $-0.73$  мм/с, которые на основании экстраполяции данных для известных оксосоединений железа [11] были отнесены к соединениям железа в экстремальных (и экзотических) с.о. (от 8+ до 5.5+) Однако, представленные в указанной работе результаты кажутся поверхностными, не систематичными, и явно требуют дополнительной проверки.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного железосодержащего реагента в работе использовали приготовленный по специально разработанной нами методике, активированный оксид железа, обогащенный нуклидом  $^{57}\text{Fe}$ . Для этого навеску  $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$  со степенью обогащения около 95% растворили в минимальном количестве концентрированной соляной кислоты. После полного растворения оксида, раствор упарили почти досуха и добавили рассчитанное количество 10% раствора шавелевой кислоты. Затем раствор, изменивший окраску с желто-коричневой на яблочно-зеленную, освещали светом лампы накаливания 250 Вт. После полного восстановления комплекса триоксалаатоферрата (III) под действием света до диоксалаатоферрата (II) [13], желтый раствор упарили под лампой. Выделившийся ярко-желтый кристаллический осадок оксалата железа (II) промыли минимальным количеством этилового спирта и высушили. Полученный препарат последовательно нагревали при температурах 130, 370 и 450°C в серебряной лодочке в токе дополнительно очищенного аргона. Охлажденный в токе аргона порошок черного цвета при контакте с воздухом практически сразу окислился с образованием черно-бурого вещества. По данным мессбауэровской спектроскопии конечный продукт синтеза содержал в основном магнитно-упорядоченный оксид железа (III).

Полученный, таким образом, активированный оксид железа (III) использовали для приготовления твердых растворов соединений железа в пероксиде натрия. Для этого навеску  $\text{Na}_2\text{O}_2$  (производства Lancaster Synthesis, с содержанием основного вещества – 95%) тщательно измельчали в сухой камере с навеской оксида железа и нагревали в трубчатой печи в серебряной лодочке в атмосфере осушенного кислорода до температуры 495°C в течение 5 мин. После охлаждения спек серого цвета, немного измельчили (стараясь не допустить механохимического превращения продуктов), и герметизировали в пластиковых кюветах мессбауэровского спектрометра. Полученные по описанной методике образцы твердых растворов соединений железа в пероксиде натрия с содержанием железа 91.1, 18.9, 9.8, 5.0, 2.5, 1.7, 1.4 мМ/М были изучены методом мессбауэровской спектроскопии.

Мессбауэровские спектры поглощения получали на экспрессном мессбауэровском спектрометре MS1104EM производства ЗАО “Кордон” (г. Ростов-на-Дону). В качестве источника  $\gamma$ -излучения использовали мессбауэровские источники производства ЗАО “РИТВЕРЦ” (г. С.-Петербург), содержащие  $^{57}\text{Co}$  в матрице металлического родия с активностями 3 и 35 мКи. Для получения спектров, находившиеся в пластиковой кювете образцы помещали в вакуумируемый криостат. Съемка спектров с качеством не менее

90 для разрешения в 1024 точки каждого образца проводилась как при комнатной температуре, так и температуре кипения жидкого азота. Точность термостатирования образцов составила  $\pm 1$  при температуре жидкого азота, и  $\pm 4$  К при комнатной температуре. Воспроизводимость спектров контролировалась сравнением спектров, полученных при комнатной температуре для одного и того же образца до и после цикла охлаждения–нагрев. Математическая обработка экспериментальных мессбауэровских спектров проводилась для спектров в высоком разрешении (1024 точек) с использованием программы Univem MS 9.08. Значения химических сдвигов в работе приведены относительно  $\alpha$ -Fe.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характер мессбауэровских спектров изучаемых образцов при изменении температуры регистрации практически не изменялся. При изменении содержания железа спектры, напротив, претерпевают существенные и закономерные изменения (рис. 1). В первом образце (с максимальным содержанием железа) наблюдается 9% примеси магнитноупорядоченного типа с параметрами  $\delta = 0.20$  мм/с,  $\Delta = 0.09$  мм/с,  $H = 489$  кЭ,  $\Gamma = 0.45$  мм/с. Остальная часть спектра этих образцов, представляет собой плохо разрешенный набор подспектров большой ширины. Несмотря на плохое разрешение, уже на спектре первого образца слева отчетливо регистрируется плечо, предполагающее наличие резонансной линии с изомерным сдвигом около  $-1.5$  мм/с, что согласно [9, 11] должно было-бы быть интерпретировано как наличие в образцах железа (VIII). Одновременно с этим в центральной части спектра образца 2 (рис. 1) выделяется узкий дублет с изомерным сдвигом около  $-0.1$  мм/с. Дальнейшее уменьшение содержания железа в смесях приводит к быстрому увеличению разрешенности спектров. Уже на спектре третьего образца можно надежно выделить вышеупомянутый дублет, а резонансная линия около  $-1.5$  мм/с уже обладает минимумом (рис. 1). При концентрации 5 мМ/М на спектре надежно фиксируются резонансы около  $-1$  и  $0.6$  мм/с (при температуре жидкого азота). Начиная с 2.5 мМ/М интенсивность центрального узкого дублета уменьшается и становится очевидным, что резонансные линии при  $-1.5$  и  $0.6$  мм/с относятся к одному дублету, вклад которого возрастает с уменьшением концентрации железа (образец 7, рис. 1).

Как правило, интерпретация плохо разрешенных мессбауэровских спектров, является сложной многопараметрической задачей. Экспериментальный спектр описывается конкретной моделью, исходя из имеющейся у исследователя информации о составе, строении и свойствах образца. Критериями правильности разложения спектра на компоненты является соответствие получаемых пара-

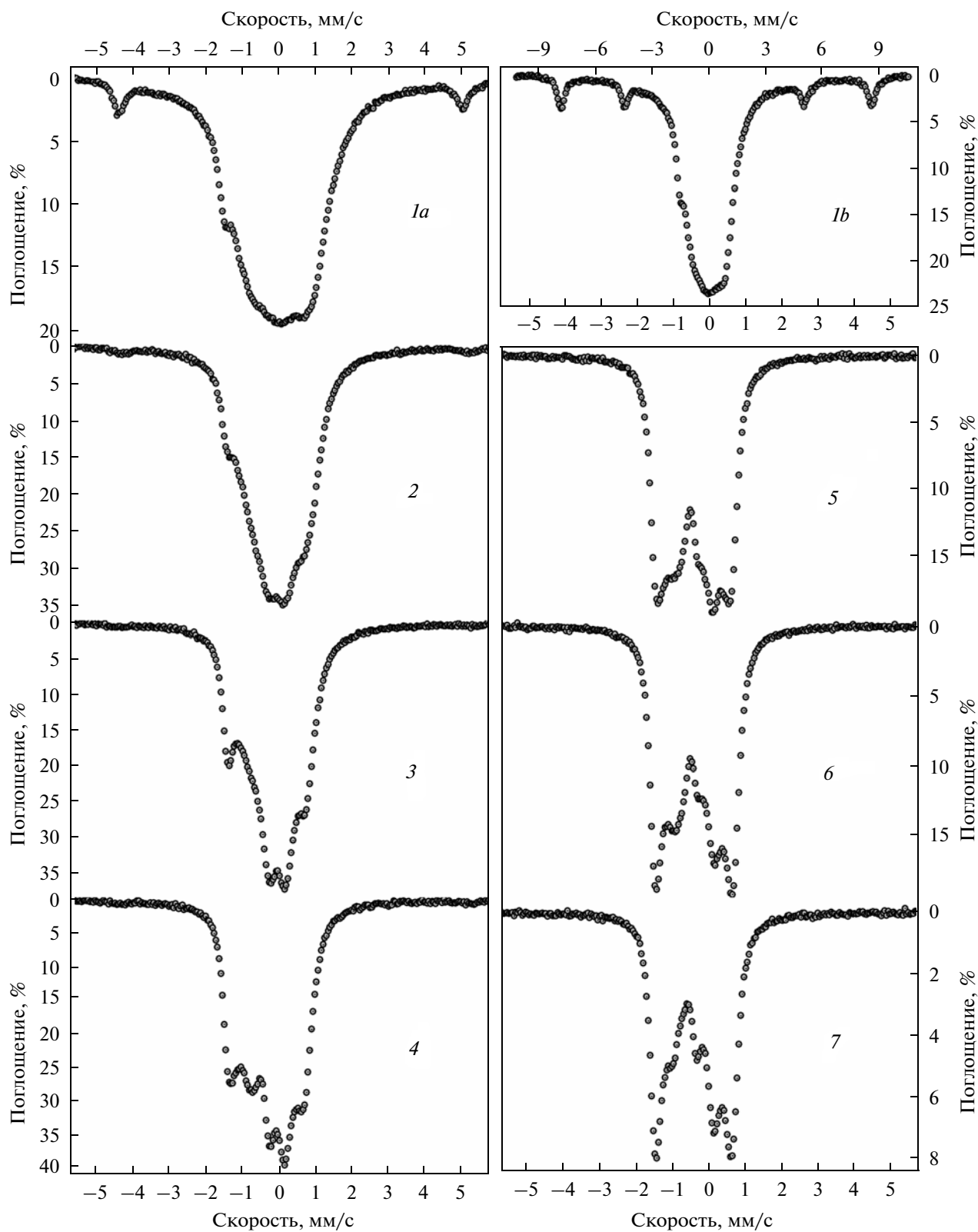


Рис. 1. Мессбауэровские спектры при 78 К оксосоединений железа в перексиде натрия с концентрацией: 91.1 (1), 18.9 (2), 9.8 (3), 5.0 (4), 2.5 (5), 1.7 (6), 1.4 (7) мМ  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{M Na}_2\text{O}_2$ .

метров ожидаемым для реалистичных физической и химической моделей. Критерием достаточности — статистические параметры отклонения результатов предложенной модели от данных эксперимента. Очевидно, что чем больше в модели будет содержаться подспектров, и чем меньше будет наложено условий связок на их компоненты, тем лучшего описания можно добиться. В некоторых случаях, при существовании в образце неоднородностей окружения атомов железа, когда параметры подспектров непрерывно изменяются в некотором интервале значений, или же для спектров содержащих накладывающиеся компоненты (резонансные линии) переходят от модельного описания спектров к немодельному [12, 14]. Однако и немодельное описание спектров требует корректной первоначальной гипотезы о свойствах изучаемого вещества. В отдельных случаях, даже в случае хорошо разрешенных спектров, неверная первоначальная гипотеза может послужить причиной неверной интерпретации экспериментальных данных [15].

Изложенные выше замечания в полной мере могут быть отнесены к полученным мессбауэровским спектрам (рис. 1), которые, как будет показано далее, допускают несколько вариантов описания. Очевидно, что все эти спектры представляют собой сумму подспектров, отвечающих атомам железа в различном окружении. Учитывая незначительную величину и слабую температурную зависимость значений ширины для резонансных линий, можно предположить, что данные подспектры при разных составах образцов отвечают атомам железа во вполне определенном и фиксированном окружении. Очевидно, что изменяется лишь соотношение содержания различных форм окружения железа при изменении мольного содержания железа в исследуемых плавах. Поскольку в данном случае мы, скорее всего, имеем дело с сильно разбавленными твердыми растворами, невозможно исключить вероятность локализации атомов железа в различных частях расплава в процессе синтеза. Вероятно, что даже на спектрах смесей с высоким содержанием пероксида натрия наблюдается “суммирование” состояний железа в растворах различных концентраций. Исходя из этого, мы полагаем удобным и возможным, для демонстрации различных вариантов разложения обсуждаемых мессбауэровских спектров провести предварительное сложение экспериментальных спектров для составов, содержащих от 9.8 до 1.4 мМ/М железа. Такая ситуация может реализоваться в действительности, например, в случае плохой гомогенизации исходной смеси, расслаивания расплава, и др. В нашем случае, такая процедура позволит выровнять доли различных подспектров для их первоначального анализа и увеличить статистический вес компонентов повторяющихся в различных образцах, минимизируя влияние на модель примесных фаз. Рассмотрим для получен-

ного суммарного спектра возможные варианты его разложения на компоненты.

Самая простая математическая модель с минимальным числом спектральных компонент представляет собой суперпозицию трех дублетов (таблица, модель 1), первый из которых значительно отличается от остальных величинами изомерного сдвига и квадрупольного расщепления. Оставшиеся два дублета имеют относительно близкие изомерные сдвиги и характеризуются значительными величинами квадрупольного расщепления.

Добавление в предыдущую модель синглетной линии с изомерным сдвигом около  $-0.8$  мм/с незначительно улучшает значение параметра невязки (таблица, модель 2, рис. 2).

Другой вариант описания включающей два синглета и два дублета представлен в виде модели 3 (таблица, рис. 2). Причем изомерные сдвиги обоих дублетов и одного из синглетов оказываются близкими друг другу и, очевидно, могут отвечать атомам железа в одной с.о.

И наконец, наилучшего значения параметра невязки можно достичь, используя для описания модель 4 (таблица), содержащую пару синглетов с низкими значениями изомерных сдвигов (рис. 2). Отметим, что синглеты модели 4 в целом соответствуют синглетам, найденным в работе [11], и интерпретированы там как относящиеся к атомам железа в с.о. (8+).

Для отнесения соответствующих подспектров к определенным зарядовым состояниям железа в образцах, рассмотрим зависимость изомерных сдвигов, наблюдаемых для различных оксосоединений железа от значений формальных с.о. Для этого в координатах изомерный сдвиг—с.о. укажем средние значения наблюдаемых экспериментально изомерных сдвигов для оксосоединений железа различных с.о. в наиболее распространенных координационных полиэдрах — тетраэдр и октаэдр, при определенной температуре (рис. 3). Выборка данных проводилась по всем значениям, указанным в классическом обзоре [16], и дополнена более поздними данными [4, 17] для соединений железа в высших с.о. В целом при построении диаграммы (рис. 3) мы использовали около 240 экспериментальных данных. Из полученной диаграммы видно, что для большинства железосодержащих оксокластеров одной симметрии зависимость величины изомерного сдвига от с.о. центрального атома условно может быть аппроксимирована прямыми линиями. Такая эмпирическая зависимость, несмотря на скудность данных для соединений железа в с.о. отличных от (2+) и (3+), часто применяется при прогнозировании величины изомерного сдвига для соединений железа в экстремальных с.о. [15, 11], и опирается на его связь с величиной электронной плотности на мессбауэровском ядре [18, 19, 20].

Параметры различных моделей описания суммированного мессбауэровского спектра оксосоединений железа в  $\text{Na}_2\text{O}_2$

Модель	Температура, К	№ под-спектра	Предполагаемая с.о.	Изомерный сдвиг $\delta$ , мм/с	Квадрупольное расщепление $\Delta$ , мм/с	Ширина линии $\Gamma_{\text{exp}}$ , мм/с	Относительная площадь $S/S_0$ , %	$\chi^2$	$\delta_{298} - \delta_{78}$ , мм/с					
1	78	1	+4	-0.13	0.40	0.35	11	3.93						
		2	+5	-0.39	1.27	1.02	71							
		3	+5	-0.44	2.10	0.33	18							
	298	1	+4	-0.21	0.36	0.30	12			2.76	-0.08			
		2	+5	-0.45	1.18	0.90	72							
		3	+5	-0.51	1.95	0.29	16							
2	78	1	+4	-0.13	0.41	0.37	14	3.60						
		2	+5	-0.39	1.34	1.03	69							
		3	+5	-0.44	2.10	0.33	17							
		4	+6	-0.79		0.32	1							
	298	1	+4	-0.22	0.38	0.35	19			2.17	-0.09			
		2	+5	-0.45	1.32	0.89	63							
		3	+5	-0.51	1.94	0.28	14							
		4	+6	-0.87		0.38	4							
		78	1	+3	0.57		0.51					26	5.53	
			2	+6	-0.74		0.22					2		
3	78	3	+6	-0.68	0.66	0.54	36	2.90	-0.15					
		4	+6	-0.69	1.57	0.42	36							
		298	1	+3	0.42		0.50			26				
			2	+6	-0.78		0.21			2				
	298	3	+6	-0.71	0.62	0.48	38			1.93	-0.04			
		4	+6	-0.73	1.45	0.37	34							
		78	1	+3	0.35	0.50	0.38					19	1.93	
			2	+4	0.12	0.70	0.74					40		
			3	+5	-0.57	0.38	0.32					7		
			4	+6	-1.06		0.58					18		
5	+7		-1.49		0.37	16								
298	1	+3	0.23	0.47	0.30	15	1.49	-0.12						
	2	+4	-0.03	0.64	0.74	49								
	3	+5	-0.63	0.39	0.21	3								
	4	+6	-1.06		0.50	18								
	5	+7	-1.47		0.35	15								

Тем не менее, рассмотрение (рис. 3), позволяет сделать некоторые полезные наблюдения для интерпретации мессбауэровских параметров кислородных соединений железа. Так, для оксосоединений железа изменение с.о. на (1+) при сохранении симметрии, приводит к уменьшению величины изомерного сдвига на 0.34–0.41 мм/с (исключая переход 2+ → 3+). Далее, повышение температуры от температуры кипения жидкого азота до комнатной, приводит к уменьшению величины изомер-

ного сдвига на 0.05–0.26 мм/с. И наконец, изомерный сдвиг для атомов железа в тетраэдрическом окружении, как правило, меньше соответствующего значения в октаэдрическом окружении на 0.19–0.25 мм/с при сохранении зарядового состояния центрального атома. (Хотя, возможно, для соединений в с.о. (5+), (6+) – эта разница нивелируется (см. рис. 3).)

Таким образом, исходя из анализа данных литературы, можно заключить, что дублет 1 в моде-

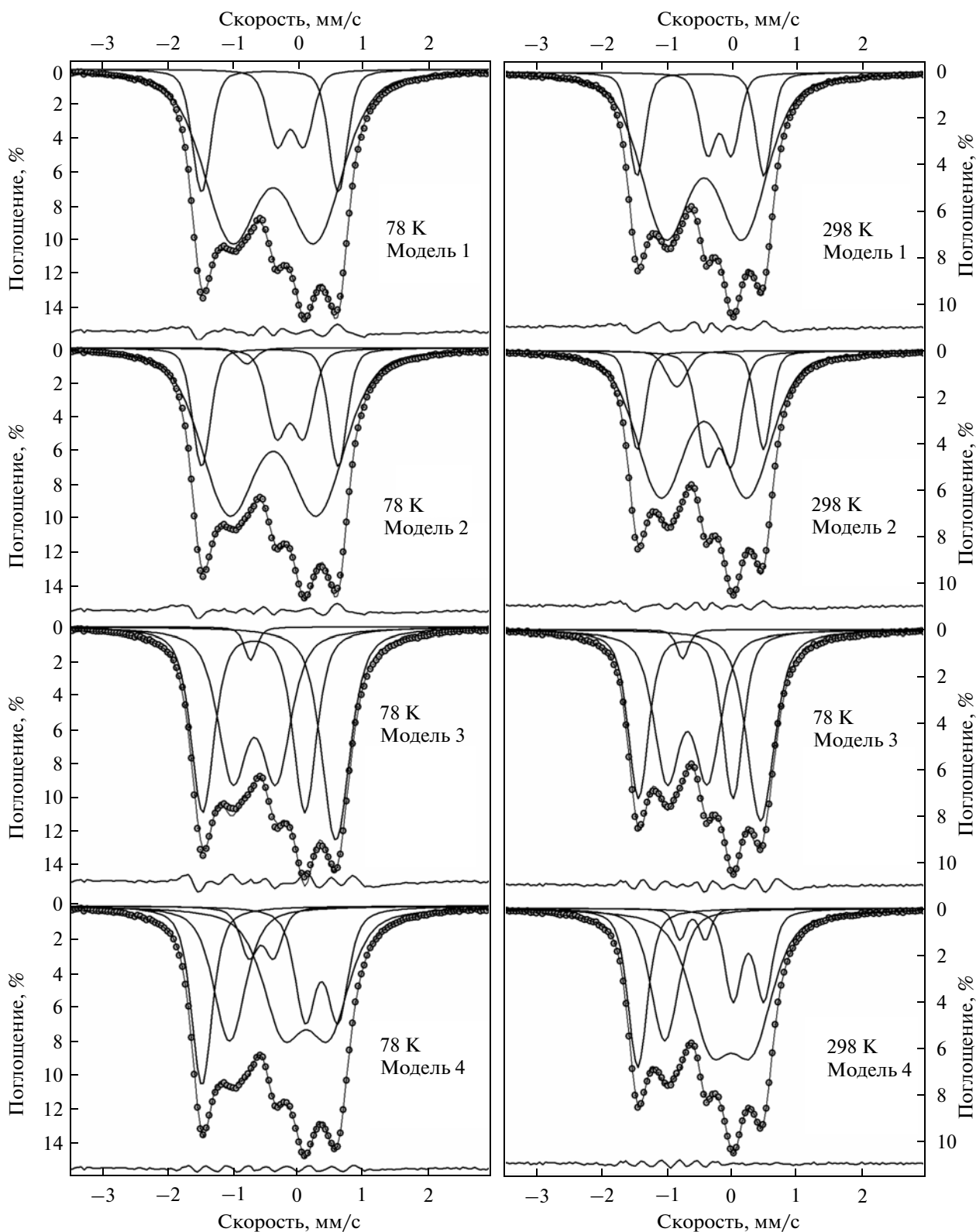
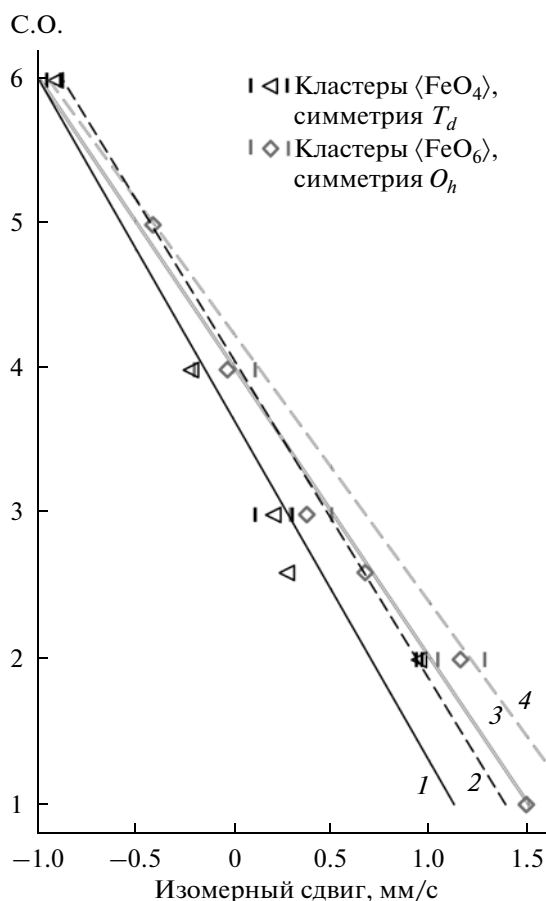


Рис. 2. Варианты описания суммированных мессбауэровских спектров при различных температурах.

лях 1 и 2 с площадью около 13% и изомерным сдвигом при комнатной температуре  $-0.22$  мм/с, соответствует атомам железа (4+) в тетраэдриче-

ском окружении, что хорошо согласуется с литературными данными для  $\text{Na}_4\text{FeO}_4$  [4]. Синглет с отрицательным значением изомерного сдвига,



**Рис. 3.** Диапазоны изменения и средние значения изомерных сдвигов для атомов железа в различных с.о. в тетраэдрических (1, 2) и октаэдрических (3, 4) пустотах оксосоединений при комнатной температуре, и аппроксимация средних прямыми для комнатной (1, 3) и температуры жидкого азота (2, 4 данные не указаны) по данным литературы.

предлагаемый в моделях 2 и 3 (таблица), без сомнений может принадлежать атомам железа (VI) в форме феррат-ионов [21], легко образующихся в подобных условиях [22]. Синглет с положительной величиной изомерного сдвига модели 3 может принадлежать атомам железа (III) в октаэдрическом окружении [16].

Необычными и неописанными ранее в литературе являются параметры дублетов 2 и 3 для моделей 1 и 2. Согласно (рис. 3) данным дублетам с такими изомерными сдвигами с равным успехом могут соответствовать атомы железа (V) как в тетраэдрическом, так и в октаэдрическом окружении. Необычно высокие значения квадрупольных расщеплений могут быть обусловлены как решеточным вкладом в градиент электрического поля (см. ниже), так и образованием именно тетраэдрических высокоспиновых железосодержащих кластеров с электронной конфигурацией  $e^2t_2^1$  (например, для железа (V) в октаэдрическом

окружении ( $t_{2g}^3e_g^0$ ) квадрупольного расщепления не наблюдалось [6]). Правда, в изученном температурном интервале не наблюдается сильной температурной зависимости величины расщепления, что ожидаемо для конфигурации  $e^2t_2^1$ .

Обращает на себя внимание, что в то время как значения изомерных сдвигов дублетов для железа (V) отличаются друг от друга незначительно (таблица, модели 1 и 2), величины квадрупольных расщеплений отличаются примерно на 0.75 мм/с. Это свидетельствует о значительных различиях в окружении резонансных атомов. Учитывая простоту исследуемой системы, нельзя исключить образования в указанных условиях синтеза непосредственных соединений железа с дикислородными лигандами [23, 24, 25], например, пероксид- или супероксид-ионами. С одной стороны, это должно привести к изменению симметрии окружения атома железа, и соответствующего изменения квадрупольного расщепления. С другой стороны, к изменению изомерного сдвига из-за смещения электронной плотности вдоль связи металл–дикислород, так как электроны  $\pi^*$ -орбитали дикислородного лиганда чрезвычайно подвижны и могут изменять зарядовое состояние центрального иона [26]. Так, ранее методами квантово-химических расчетов на примере супероксокомплексов платины нами было показано, что электронная плотность с атома платины (IV) смещается на  $\pi^*$ -орбиталь дикислородного лиганда [27]. В случае же гексагидрооксокомплексами олова (IV), наоборот, электронная плотность с  $\pi^*$ -орбиталей смещается на комплексобразователь, что приводит к увеличению изомерного сдвига в мессбауэровских спектрах на 0.22 мм/с по сравнению с гексагидрооксокомплексами олова (IV) [28, 29]. Можно предположить, что в условиях избытка пероксид-ионов в твердом растворе возможно образование одно- и двузамещенных пероксокомплексов железа (V), например, состава:  $\text{FeO}_2(\text{O}_2^-)_-$  и  $\text{Fe}(\text{O}_2^+)_2^+$ . Тогда, исходя из данной химической модели, первому комплексу должен соответствовать дублет с меньшим значением изомерного сдвига и большей величиной квадрупольного расщепления. Двузамещенный комплекс из-за увеличения числа донорных лигандов, наоборот, должен иметь большую величину изомерного сдвига, и меньшее квадрупольное расщепление вследствие повышения симметрии окружения атома комплексобразователя.

Аналогичные рассуждения можно предложить и для объяснения природы дублетов железа (VI) в модели 3 (таблица). Действительно согласно этой модели, образцы помимо обычного феррат-иона, содержат атомы железа в с.о. (6+) в сильно искаженном окружении. Это искажение могут создавать, например, пероксо-ионы непосредственно связанные с этими атомами. Однако отметим, что

данная модель, во-первых, предполагает сосуществование в одном образце железа в с.о. (III) и (6+). Во-вторых, несмотря на то, что для описания экспериментальных данных данная модель использует шесть резонансных линий, из которых четыре независимых, параметр невязки ее значительно хуже, чем, например, у модели 1 (таблица) включающей тоже шесть резонансов, но независимых из них три.

Наконец, рассмотрим четвертую модель, включающую синглетные линии с очень малыми величинами изомерных сдвигов (таблица). Отметим, прежде всего, что данная модель отчасти похожа на модели, предложенные в работах предполагающих образование соединений железа (VIII) [9, 11]. Исходя из наших данных, согласно рис. 3 можно предположить, что подспектры 1, 3 и 4 (модель 4, таблица) соответствуют атомам железа в с.о. (III), (5+) и (6+) в тетраэдрическом окружении, а подспектр 2 – железу в с.о. (4+) в октаэдрическом окружении. Экстраполируя прямые (рис. 3) в область меньших значений изомерных сдвигов, можно показать, что параметры синглета 5 модели 4 (таблица) должны отвечать соединению железа в с.о. (7+) или выше. Однако данная модель описания экспериментальных данных, несмотря на лучшие значения параметра невязки, представляется нам изначально не верной. Действительно как было отмечено выше, изменение температуры измерения мессбауэровского спектра, должно приводить к доплеровскому сдвигу второго порядка [30]. Величина доплеровского сдвига второго порядка отрицательна, и теоретически в изучаемом температурном интервале для веществ с температурами Дебая от 100 до 700 К равна  $-0.15 \pm 0.5$  мм/с [16]. На практике наблюдаются незначительные отклонения от теоретического значения, но для однотипных соединений величины температурных сдвигов близки. В случае же модели 4 температурные сдвиги различных компонент модели изменяются самым различным образом, а для самого спорного синглета он и вовсе положителен (таблица, модель 4). Это подтверждает несостоятельность такого описания эксперимента не только с точки зрения химической, но и физической модели тоже.

Из рассмотренных моделей описания экспериментальных мессбауэровских спектров нам представляется наиболее согласованной в рамках как физической, так и химической моделей, а также удовлетворяющей статистическому критерию достаточности модель 2, предполагающая сосуществование в изученной системе в основном соединений железа (IV) и (V), и незначительного количества примесей железа (VI).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, методом мессбауэровской спектроскопии при различных температурах изу-

чены твердые растворы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в пероксиде натрия в широком диапазоне мольных долей – от  $91.1 \times 10^{-3}$  до  $1.4 \times 10^{-3}$ . Рассмотрены различные варианты описания суммированного спектра для образцов с содержанием железа от  $9.8 \times 10^{-3}$  до  $1.4 \times 10^{-3}$  мольных долей и показана несостоятельность моделей, предполагающих образование в подобных системах соединений железа с с.о. выше 6+. Показано, что в твердых перекисных плавах образуется более 80% соединений железа (V), возможно дикислородных, с необычно большой величиной квадрупольного расщепления.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект 13-03-00972, 14-03-XXXXX).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Riedel S., Kaupp M.* The Highest Oxidation States of the Transition Metal Elements // *Coord. Chem. Rev.* 2009. V. 253. P. 606–624.
2. *Wilke M., Farges F., Petit P.-E. et al.* Oxidation State and Coordination of Fe in Minerals: An Fe K-XANES Spectroscopic Study // *Am. Mineral.* 2001. V. 86. P. 714–730.
3. *Perfiliev Yu.D., Benko E.M., Pankratov D.A. et al.* Formation of iron(VI) in ozonolysis of iron(III) in alkaline solution // *Inorg. Chim. Acta.* 2007. V. 360 P. 2789–2791.
4. *Jeannot C., Malaman B., Gérardin R., Oulladiat B.* Synthesis, Crystal and Magnetic Structures of the Sodium Ferrate (IV)  $\text{Na}_4\text{FeO}_4$  Studied by Neutron Diffraction and Mössbauer Techniques // *J. Solid State Chem.* 2002. V. 165. Is. 2. P. 266–277.
5. *Dedushenko S.K., Perfiliev Yu.D., Tchekoukov D.E. et al.* Moessbauer Study of Pentavalent Iron in Vanadium(V) Oxide Matrix // *Mendeleev Commun.* 1999. V. 5. P. 211–212.
6. *Demazeau G., Buffat B., Menil F. et al.* Characterization of Six-Coordinated Iron(V) in Oxide Lattice // *Mater. Res. Bull.* 1981. V. 16. P. 1465–1472.
7. *Gutsev G.L., Khanna S.N., Rao B.K., Jena P.*  $\text{FeO}_4$ : A Unique Example of a Closed-Shell Cluster Mimicking a Superhalogen // *Phys. Rev. A.* V. 59. 1999. № 5. P. 3681–3684.
8. *Горалевич Д.К.* Исследования в области высших кислородных соединений восьмой группы периодической системы химических элементов // *Жур. Рос. Физ.-хим. общества. Сер. Химия.* 1926. Т. LVIII. В. 8. С. 1129–1158.
9. *Перфильев Ю.Д., Копелев Н.С., Киселев Ю.М., Спицын В.И.* Мессбауэровское исследование восьми-валентного железа // *ДАН СССР.* 1987. Т. 296. № 6. С. 1406–1409.
10. *Дедушенко С.К., Перфильев Ю.Д., Корнилова А.А.* Способ получения окисляющего реагента, содержащего ионы железа в состояниях окисления (4+), (5+), (6+), (7+), (8+): Патент RU № 2448055.
11. *Дедушенко С.К., Перфильев Ю.Д., Чуев М.И. и др.* Идентификация состояний окисления железа в продуктах взаимодействия  $\text{Na}_2\text{O}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  по месс-



- бауэровским абсорбционным спектрам // Ж. неорг. химии. 2010. Т. 55. № 6. С. 1009–1016.
12. *Афанасьев А.М., Чуев М.А.* Дискретные версии мессбауэровских спектров // Ж. эксперим. и теорет. физики. 1995. Т. 107. В. 3. С. 989–1004.
  13. *Cooper G.D., DeGraff B.A.* Photochemistry of Ferrioxalate System // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. № 19. P. 2897–2902.
  14. *Matsnev M.E., Rusakov V.S.* SpectrRelax: An Application for Mössbauer Spectra Modeling and Fitting // AIP Conf. Proc. 2012. V. 1489. P. 178–185.
  15. *Kopelev N.S., Kiselev Yu.M., Perfiliev Yu.D.* Mossbauer Spectroscopy of the Oxocomplexes Iron in Higher Oxidation States // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1992. V. 157. P. 401–411.
  16. *Menil F.* Systematic Trends of the  $^{57}\text{Fe}$  Mossbauer Isomer Shifts in  $(\text{FeO}_n)$  and  $(\text{FeF}_n)$  Polyhedra. Evidence of a New Correlation between the Isomer Shift and the Inductive Effect of the Competing bond T-X ( $\rightarrow\text{Fe}$ ) (where X is O or F and T any Element with a Formal Positive Charge) // J. Phys. Chem. Solids. 1985. V. 46. P. 763–789.
  17. *Takeda Y., Kanno K., Takada T. et al.* Phase Relation in the Oxygen Nonstoichiometric System,  $\text{SrFeO}_x$  ( $2.5 \leq x \leq 3.0$ ) // J. Solid State Chem. 1986. V. 63. P. 237–249.
  18. *Walker L.R., Wertheim G.K., Jaccarino V.* Interpretation of the  $\text{Fe}^{57}$  Isomer Shift // Phys. Rev. Lett. 1961. V. 6. № 3. P. 98–101.
  19. *Neese F.* Prediction and Interpretation of the  $^{57}\text{Fe}$  Isomer Shift in Mossbauer Spectra by Density Functional Theory // Inorg. Chim. Acta. 2002. V. 337. P. 181–192.
  20. *Filatov M.* First principles calculation of Mossbauer isomer shift // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. P. 594–605.
  21. *Shinjo T., Ichida T., Takada T.*  $\text{Fe}^{57}$  Mossbauer Effect and Magnetic Susceptibility of Hexavalent Iron Compounds;  $\text{K}_2\text{FeO}_4$ ,  $\text{SrFeO}_4$  and  $\text{BaFeO}_4$  // J. Phys. Soc. Japan. 1970. V. 29. Is.1. P. 111–116
  22. *Wallace T., Fleck A.* CCX.—Some Properties of Fused Sodium Hydroxide // J. Chem. Soc. 1921. V. 119. P. 1839–1860.
  23. *Gutsev G.L., Weatherford C.A., Pradhan K. et al.* Structure and Spectroscopic Properties of Iron Oxides with the High Content of Oxygen:  $\text{FeO}_n$  and  $\text{FeO}_n^-$  ( $n = 5–12$ ) // J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114. № 34. P. 9014–9021.
  24. *Tran V.T., Hendrickx M.F.A.* Description of the Geometric and Electronic Structures Responsible for the Photoelectron Spectrum of  $\text{FeO}_4^-$  // J. Chem. Phys. 2011. V. 135. P. 094505.
  25. *Atanasov M.* Theoretical Studies on the Higher Oxidation States of Iron // Inorg. Chem. 1999. V. 38. P. 4942–4948.
  26. *Pankratov D.A., Komozin P.N., Kiselev Yu.M.* EPR Spectroscopy of Transformations of Iridium(III) and Iridium(IV) Hydroxo Complexes in Alkaline Media // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 11. P. 1794–1799.
  27. *Pankratov D.A., Dement'ev A.I., Kiselev Yu.M.* Ab Initio Calculations of Hydroxoplatinum Compounds: II. Binuclear Platinum(IV) Superoxo Complexes // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. Is. 2. P. 247–253.
  28. *Ippolitov E.G., Tripol'skaya T.A., Prikhodchenko P.V., Pankratov D.A.* Potassium Hexahydroperoxostannate: Synthesis and Structure // Russ. J. Inorg. Chem. 2001. V. 46. Is. 6. P. 851–857.
  29. *Панкратов Д.А., Приходченко П.В., Перфильев Ю.Д., и др.* Мессбауэровская спектроскопия гидропероксостаннатов щелочных металлов // Изв. РАН. Сер. физическая. 2001. Т. 65. № 7. С. 1043–1045.
  30. *Josephson B.D.* Temperature-Dependent Shift of  $\gamma$ -Rays Emitted by a Solid // Phys. Rev. Lett. 1960. V. 4. P. 341–342.