

Анализ вещества

Substances analysis

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-6-5-13>

ИДЕНТИФИКАЦИЯ Fe (IV) В ОКСИДАХ ХИМИЧЕСКИМИ ТЕСТ-МЕТОДАМИ

© Николай Васильевич Барковский

Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН), Россия, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Акад. Осипьяна; e-mail: barkov@issp.ac.ru

Статья поступила 27 января 2020 г. Поступила после доработки 25 февраля 2020 г.
Принята к публикации 22 апреля 2020 г.

Проведен сравнительный анализ поведения оксидов, содержащих железо (III) и железо (IV), в окислительно-восстановительных (ОВ) реакциях с органическими и неорганическими реагентами. Объектом для разработки тест-методов был оксид SrFeO_{3-x} , полученный методом твердофазного синтеза из SrCO_3 и Fe_2O_3 . Установлено, что Fe (IV) проявляет более сильные окислительные свойства, чем Fe (III), на основании чего найдены реагенты, позволяющие идентифицировать Fe (IV): бромоводородная кислота, комплекс Fe^{2+} с $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, соли V (IV) и Mn (II), а также органические соединения — амины (дифениламин, *о*-толидин, бензидин) и красители (метилловый красный). Более сильные окислительные свойства Fe (IV) по сравнению с Fe (III) подтверждены потенциометрически различным характером изменения ЭДС в процессе растворения соответствующих оксидов в HCl. Оксид SrFeO_{3-x} не окисляет в кислых средах Mn (II) до Mn (VII), Cr (III) до Cr (VI), Ce (III) до Ce (IV), а в щелочных — Cu (II) до Cu (III). Поскольку исследуемый оксид окисляет ионы Cl^- ($E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = 1,3583$ В) и Br^- ($E_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-}^0 = 1,087$ В) до соответствующих галогенов, но не окисляет Mn^{2+} до MnO_4^- ($E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{3+}}^0 = 1,51$ В), оценочное значение стандартного ОВ потенциала $E_{\text{SrFeO}_{3-x}/\text{Fe}^{3+}}^0$ составляет 1,4 В. Впервые разработанная система аналитических тестов для дифференцирования Fe (IV) и Fe (III) позволит контролировать процессы синтеза сложных оксидов и фазообразования в системах, содержащих железо, щелочные и щелочноземельные металлы.

Ключевые слова: оксиды; валентное состояние; железо (IV); система Sr – Fe – O; тест-методы.

IDENTIFICATION OF Fe (IV) IN OXIDES BY CHEMICAL TEST METHODS

© Nikolay V. Barkovskii

Institute of Solid State Physics of Russian Academy of Sciences, 2 Akademika Ossipyan ul., Chernogolovka, 142432, Russia; e-mail: barkov@issp.ac.ru

Received January 27, 2020. Revised February 25, 2020. Accepted April 22, 2020.

A comparative analysis of the behavior of oxides containing Fe (III) and Fe (IV) in redox reactions with organic and inorganic reagents has been carried out. SrFeO_{3-x} oxide obtained by solid-phase synthesis from SrCO_3 and Fe_2O_3 has been an object to develop test methods. It has been shown that Fe (IV) exhibits the properties of a stronger oxidizer than Fe (III), thus providing a set of reagents which enable identification of Fe (IV): hydrobromic acid, Fe^{2+} complex with $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, V (IV), and Mn (II) salts, and organic reagents, namely, amines (diphenylamine, *o*-tolidine, benzidine) and dyes (methyl red). Potentiometric method proved stronger oxidative properties of Fe (IV) compared to Fe (III) revealed in different character of changes in EMF during dissolution of the corresponding oxides in HCl. SrFeO_{3-x} oxide does not oxidize Mn (II) to Mn (VII), Cr (III) to Cr (VI), Ce (III) to Ce (IV) in acidic media, and Cu (II) to Cu (III) in alkaline media. Since the oxide under study oxidize Cl^- ($E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = 1.3583$ V) and Br^- ($E_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-}^0 = 1.087$ V) ions to the corresponding halogens, but does not oxidize Mn^{2+} to MnO_4^- ($E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{3+}}^0 = 1.51$ V), an estimated value of the standard redox potential $E_{\text{SrFeO}_{3-x}/\text{Fe}^{3+}}^0$ is ~ 1.4 V. We have developed for the first time a system of analytical tests for differentiation of Fe (IV) and Fe (III) which can provide monitoring of the synthesis of complex oxides and phase formation in the systems containing iron, alkali and alkaline earth metals.

Keywords: oxide; valence state; iron (IV); Sr – Fe – O system; test methods.

Введение

Железо, переходный 3d-элемент, имеет широкий спектр валентных состояний (ВС) — II, III, IV, V, VI, VII и VIII [1 – 5]. Состояния IV – VIII считают высшими: наиболее изучены ферраты (VI) [3]. Высшие ВС железа реализуются преимущественно в оксидах щелочных (ЩМ) и щелочноземельных металлов (ЩЗМ). Из простых высших оксидов известен только FeO_4 (ВС железа — VIII), не выделенный в кристаллическом состоянии и полученный в виде раствора в CCl_4 [5] экстракцией из анолита, образующегося при высоких плотностях тока в процессе анодного растворения особо чистого железа в концентрированном растворе щелочи. Результаты этой работы не подтверждены другими авторами и неубедительны. Автор недавно опубликованного обзора [3] считает, что оксид FeO_4 не существует, и до настоящего времени все попытки его синтеза были неудачными. Крайне скудны в литературе сведения о Fe (VII). Предположение о существовании железа в ВС VII и VIII подвергается резкой критике [6].

Кристаллические ферраты состава $\text{M}_2^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}_3$, $\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}_3$, $\text{M}_3^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}_5$, $\text{M}_2^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}_4$, $\text{M}_3^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{V}}\text{O}_4$ (M^{I} — ЩМ, M^{II} — ЩЗМ) традиционно получают методом твердофазного синтеза (ТФС) [4, 7 – 12]. Для ферратов (VI) — $\text{M}_2^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{VI}}\text{O}_4$ и $\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{VI}}\text{O}_4$ — разработаны методы «мокрого» окислительного синтеза или электролиза (анодное растворение железа в щелочных растворах) [3, 4, 13].

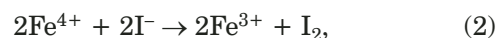
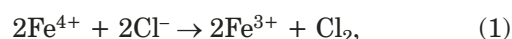
Ферраты (VI) и особенно — (V) и (VII) крайне неустойчивы и склонны к реакциям диспропорционирования [4, 14, 15]. Ферраты (V) и (VII) являются продуктами разложения ферратов (VI) и оксида FeO_4 [15].

Оксиды, содержащие Fe (IV), активно синтезировали и изучали на протяжении последних 50 лет [7 – 12], что обусловлено интересным набором их физических свойств, в частности, магнитных. К настоящему времени структура и физические свойства «смешанно-валентных» ферратов (III, IV) систем Sr – Fe – O [7, 8, 10 – 12], Ba – Fe – O [9] и твердых растворов $(\text{Ln}, \text{A})\text{FeO}_{3-x}$ [16] (A — ЩЗМ, Ln — редкоземельный металл, в частности Pr [17]) хорошо изучены. Эти оксиды используют как катодные материалы для твердо-топливных элементов.

Доказательства присутствия Fe (IV) в оксидах получены из мессбауэровских спектров [7, 18 – 23]. Для каждого из ВС железа (III, IV, V, VI и VIII [22, 23]) эти спектры индивидуальны. Достаточно детально исследованы в литературе только химические свойства ферратов (VI), поведение оксидов, содержащих Fe (IV), Fe (V) и осо-

бенно — Fe (VII) и Fe (VIII), в окислительно-восстановительных (ОВ) реакциях систематически не изучено. В аналитической химии для обнаружения железа в разных ВС разработаны только тесты на Fe^{2+} и Fe^{3+} .

Известно, что железо в степени окисления (CO) +4 окисляет ионы Cl^- и I^- до свободных галогенов [4], а Fe^{2+} — до Fe^{3+} в соответствии с уравнениями:



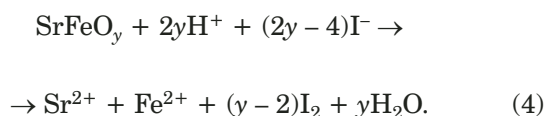
Реакции (2) и (3) лежат в основе определения кислородной нестехиометрии оксидов SrFeO_{3-x} и BaFeO_{3-x} соответственно методами йодометрического [11, 24] и комплексонометрического [25] титрования. Реакция (3) используется для определения Fe (IV) методом обратного титрования Fe^{2+} дихроматом [18] или солью Ce (IV) [26].

Исходя из того, что железо (IV) должно быть более сильным окислителем, чем железо (III), в настоящей работе поставлена цель идентификации Fe (IV) химическими тест-методами. Предполагается найти ряд органических и неорганических реагентов, индифферентных к Fe^{3+} , с которыми будет взаимодействовать Fe^{4+} . Совершенно очевидно, что железо в любой из $\text{CO} > +4$ будет обладать окислительными свойствами, которые должны усиливаться по мере увеличения CO от +4 до +8.

Экспериментальная часть

Объектом для разработки тест-методов идентификации Fe (IV) был оксид SrFeO_{3-x} , полученный ТФС из SrCO_3 (чда) и Fe_2O_3 (осч 2 – 4) по методике, близкой к описанной в [7, 8, 18]. Отжижки проводили в высокотемпературной лабораторной печи Nabertherm HTCT 03/15 (Германия). Таблетки из шихты стехиометрического состава после двухэтапного отжига при 1000 (47 ч с одной промежуточной гомогенизацией и прессованием) и 1300 °C (12 ч) медленно (220 °C/ч) охлаждали до 200 °C и закачивали на воздухе. Ферраты (V) и (VI) термически нестойки и легко теряют кислород, восстанавливаясь до более низких CO: K_3FeO_4 — при температуре выше 600 °C (в токе O_2), K_2FeO_4 , SrFeO_4 и BaFeO_4 — на воздухе в интервале 150 – 400, 80 – 600 и 105 – 800 °C соответственно [4]. Следовательно, можно предположить, что формирование оксидов Sr – Fe – O и Ba – Fe – O с железом в CO +5 и +6 в процессе высокотемпературного керамического отжига при температуре выше 1000 °C маловероятно.

Методом йодометрического титрования в синтезированном образце SrFeO_{3-x} определяли содержание кислорода. Для этой цели оксид растворяли в смеси 1 М раствора KI (осч 3 – 3) и концентрированной HCl в потоке аргона высокой чистоты. Полученный раствор разбавляли, довели значение pH с помощью концентрированного аммиака (осч 23 – 5) до 2 – 3 и титровали 0,03 М раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (хч). Стандартизацию титранта осуществляли по дихромату калия (хч) методом титрования заместителя. Стандартом служила дважды перекристаллизованная соль $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, доведенная до постоянной массы при температуре 150 °С, индикатор — крахмал. Кислородный индекс $y = 3 - x$ в образце SrFeO_y рассчитывали по количеству йода, выделившегося в соответствии с реакцией:



Потенциометрические измерения выполнены с использованием иономера «И-135М.1» с платиновым индикаторным электродом марки «ЭПВ-1» и насыщенным хлоридсеребряным электродом сравнения марки «ЭВЛ-1М3.1».

Разработку тестов проводили капельным методом, обрабатывая несколько мг оксида органическими и неорганическими реагентами. Параллельно такой же обработке подвергали оксид Fe_2O_3 и кристаллогидраты солей Fe (II) ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) и Fe (III) ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (чда).

Используемые органические и неорганические кислоты имели квалификацию хч. Органические реагенты — дифениламин, *о*-толидин, бензидин, метиловый красный — готовили в соответствии с работой [27]. *N,N*-диэтил-*n*-фенилендиамин (чда) использовали в виде свежеприготовленного 0,2 %-ного раствора в 0,1 М HCl. Методики обнаружения брома и хлора с помощью флуоресцеина (хч) (бумаги, пропитанной его насыщенным раствором в случае брома и с добавлением KOH (хч) и KBr (осч 3 – 4) в случае хлора) детально описаны в работе [28]. Раствор резорцина (0,1 %, хч) готовили в концентрированной H_3PO_4 . При кипячении V_2O_5 (хч) с концентрированной HCl с последующим разбавлением получали ~0,1 М раствор VOCl_2 . Комплекс Fe^{2+} с $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ готовили смешиванием в среде 1 М HCl нескольких капель 0,025 М растворов соли Мора и $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (хч). В ряде тестов использовали NH_4VO_3 , раствор Ti (IV) в концентрированной H_2SO_4 [29], NaF, NaHCO_3 , $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, соль Мора $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (хч).

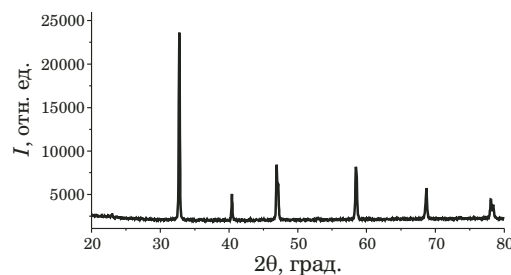


Рис. 1. Картина РД образца SrFeO_{3-x} , полученного поэтапным отжигом на воздухе стехиометрической смеси SrCO_3 и Fe_2O_3 при температуре 1000 и 1300 °С с медленным охлаждением до 200 °С

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of SrFeO_{3-x} (the sample was obtained by stage-by-stage annealing of a stoichiometric mixture of SrCO_3 and Fe_2O_3 in air at 1000 and 1300 °C with subsequent slow cooling to 200 °C)

Картины рентгеновской дифракции (РД) регистрировали при комнатной температуре с помощью установки Siemens D-500 с излучением $\text{CuK}\alpha_1$ и монохроматором. Параметры ячеек с погрешностью $\pm 0,002$ Å рассчитывали методом профильного анализа.

Обсуждение результатов

Картина РД полученного продукта представлена на рис. 1. Основная фаза (92 % масс.) соответствует известному оксиду $\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{23}$ ($\text{SrFeO}_{2,88}$) с тетрагональной структурой (пр. гр. $I4/mmm$) [9] и характеризуется параметрами $a = 10,932$, $c = 7,700$ Å. В образце присутствуют две примесные фазы — ромбическая $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ ($\text{SrFeO}_{2,75}$) (пр. гр. $Cmmm$) [9] с параметрами $a = 10,96$, $b = 7,702$, $c = 5,471$ Å (7 % масс.) и следы кубического оксида SrFeO_3 (пр. гр. $Pm3m$) ($a = 3,85$ Å). Оксиды $\text{SrFeO}_{2,88}$ и $\text{SrFeO}_{2,75}$ являются членами дискретного ряда вакансионно-упорядоченных фаз $\text{SrFeO}_{3-(1/n)}$ ($n = \infty, 8, 4, 2$) при $n = 8$ и 4 соответственно [10].

По данным йодометрического титрования содержание кислорода в образце SrFeO_{3-x} составило 2,87(3), что соответствует средней СО железа 3,74. Если доля Fe^{3+} равна z , то тогда доля Fe^{4+} — $1 - z$, а средняя СО железа равна $4 - z$. Ионный состав образца $\text{SrFeO}_{2,87}$ можно представить как $\text{Sr}^{2+}\text{Fe}_{0,26}^{3+}\text{Fe}_{0,74}^{4+}\text{O}_{2,87}^{2-}$, а значит, содержание Fe (IV) в нем составляет 74 % от общего содержания железа. Полученное значение кислородного индекса в исследуемом образце согласуется с его фазовым составом.

Неорганические редокс-системы. Выполнены потенциометрические измерения ЭДС, возникающей в цепи платиновый электрод — хлоридсеребряный электрод сравнения в процессе растворения SrFeO_{3-x} , Fe_2O_3 и кристаллогидратов солей Fe (II) ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) и Fe (III)

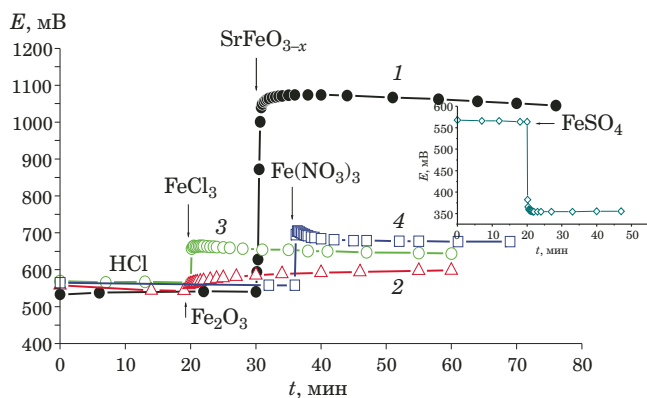


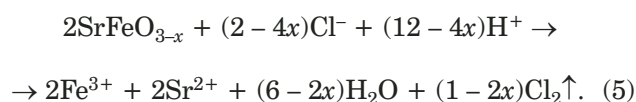
Рис. 2. Зависимость ЭДС (электроды: индикаторный — Pt, сравнения — насыщенный хлоридсеребряный) от времени при растворении соединений железа (содержание Fe в каждой навеске — 0,1 ммоль) в 2 М HCl в атмосфере аргона: SrFeO_{3-x} (1), Fe₂O₃ (2), кристаллогидратов FeCl₃ (3), Fe(NO₃)₃ (4) и FeSO₄ (на вставке)

Fig. 2. Time dependence of EMF upon dissolution of SrFeO_{3-x} (1) and Fe₂O₃ (2) oxides and crystalline hydrates of FeCl₃ (3), Fe(NO₃)₃ (4), and FeSO₄ (see the inset) salts in 2 M HCl in argon atmosphere (every sample contained 0.1 mmol Fe). Electrodes: indicator electrode (Pt), reference electrode (saturated silver chloride)

(FeCl₃ · 6H₂O, Fe(NO₃)₃ · 9H₂O) в 2 М HCl (рис. 2). Для Fe₂O₃, FeCl₃ и Fe(NO₃)₃ обнаружено повышение потенциала в процессе растворения и резкое снижение — для FeSO₄, что объясняется окислительными свойствами ионов Fe³⁺ и восстановительными свойствами Fe²⁺ (Fe³⁺ + e ⇌ Fe²⁺, E⁰_{Fe³⁺/Fe²⁺} = 0,771 В; здесь и далее по тексту приведены значения стандартных ОВ потенциалов по данным работы [30]). Подъем потенциала для

солей Fe (III) составляет не более 100 – 150 мВ (см. рис. 2, кривые 3 и 4), что значительно больше наблюдаемого для Fe₂O₃ (~50 мВ) (см. рис. 2, кривая 2) и объясняется невысокой растворимостью оксида в 2 М HCl.

Процесс растворения оксида SrFeO_{3-x} сопровождается существенно большим повышением ЭДС (примерно на 500 мВ, см. рис. 2, кривая 1). В измеряемый смешанный потенциал основной вклад наряду с редокс-системой Fe⁴⁺/Fe³⁺ вносит система Cl₂/2Cl⁻, для которой E⁰_{Cl₂/2Cl⁻} = 1,3583 В. Хлор образуется в процессе окисления хлорид-ионов растворимым оксидом:



Хлор в полученном растворе обнаружен с помощью двух реакций: с N,N-диэтил-*n*-фенилендиамин по появлению розового окрашивания и с флуоресцеином в присутствии дополнительно введенного KBr (красное пятно эозина (тетрабромфлуоресцеина) на фильтровальной бумаге) [28].

Аналогичным образом происходит растворение оксида SrFeO_{3-x} в HBr. Выделяющийся бром обнаружен по реакции с флуоресцеином.

Полученные результаты представлены в таблице.

Способность Fe (IV) окислять Fe (II) лежит в основе теста 3 (см. таблицу). Реагент приготовлен из нескольких мл 1 М HCl с добавлением 0,025 М растворов соли Мора и K₃Fe(CN)₆

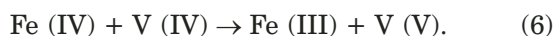
Химические реакции оксидов SrFeO_{3-x} и Fe₂O₃ и соли Fe (III) с различными реагентами при 20 °С

Chemical reactions of SrFeO_{3-x}, Fe₂O₃, and Fe (III) salt with different agents at 20°C

Номер теста	Реагент	Основной продукт реакции и аналитический признак		
		SrFeO _{3-x}	Fe ₂ O ₃	FeCl ₃
Неорганические реагенты				
1	HBr 1:1	Br ₂	Бесцветный	Желто-коричн.
	+ 1 М NaHCO ₃ и флуоресцеин	Малиновый	Желто-зеленый	Желто-зеленый
2	2 М HCl	Cl ₂	Бесцветный	Желто-зеленый
	+ 1 М NaHCO ₃ и флуоресцеин с KBr	Малиновый	Желто-Зеленый	Желто-зеленый
3	Комплекс Fe ²⁺ с Fe(CN) ₆ ³⁻	Желто-коричневый	Синий	Синий
4	~0,1 М VOCl ₂	Светло-желтый	Бирюзовый	Бирюзовый
	+ резорцин в конц. H ₃ PO ₄	Синий	Бесцветный	Бесцветный
5	Mn(CH ₃ COO) ₂ и конц. H ₃ PO ₄	Красно-фиолетовый при нагревании	Бесцветный	Бесцветный
Органические реагенты				
6	Дифениламин в конц. H ₂ SO ₄	Сине-черный	Зеленый	Зеленый
7	o-Толидин в 1 М HCl	Желто-оранжевый	Бесцветный	Желто-зеленый
	+ NaF нас.	Ярко-синий	Бесцветный	Бесцветный
8	Бензидин 1 % в 4 М CH ₃ COOH	Сине-зеленый	Бесцветный	Желто-коричн.
9	Метиловый красный в 1 М HCl	Бесцветный	Малиновый	Малиновый

(по 1 – 2 капли). Ион Fe^{2+} из соли Мора реагирует с $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ с образованием коллоидных растворов синего комплекса $\text{K}[\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]$ (прусская синяя) [31], при растворении в котором оксид SrFeO_{3-x} окисляет Fe^{2+} до Fe^{3+} . Это сопровождается изменением синей окраски на желто-коричневую, свойственную гексацианоферрату (III) железа (III) $\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6$.

Обнаружено, что ванадий (IV), взятый в виде голубого 0,1 М раствора VOCl_2 , окисляется оксидом SrFeO_{3-x} до светло-желтых ванадат (V)-ионов (тест 4). Формально процесс окисления можно описать уравнением:



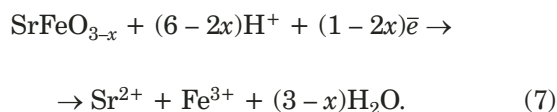
Ванадий (V) в отличие от VO^{2+} дает синее окрашивание с раствором резорцина в концентрированной H_3PO_4 . Резорцин образует с V (V) комплексное соединение, люминесцирующее красным светом под действием УФ-излучения [32]. Идеальная среда для проведения этой реакции — H_3PO_4 , поскольку Fe (III) связывается в бесцветный фосфатный комплекс $\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$.

Установлено, что SrFeO_{3-x} окисляет соли Mn (II) до Mn (III) при нагревании в среде ортофосфорной кислоты с образованием фиолетового комплекса $\text{Mn}(\text{PO}_4)_2^{3-}$ (тест 5). Реагентом служила смесь насыщенного раствора $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и концентрированной H_3PO_4 (в объемном соотношении 1:1).

Необходимо дифференцировать Fe (IV) от железа в более высоких СО. ОВ свойства Fe (V) в литературе не описаны. Основательно исследовано [3, 13, 14] поведение только ферратов (VI) по отношению к ряду неорганических и органических восстановителей. Fe (VI) — более сильный окислитель, чем Fe (IV), что обусловлено высоким значением стандартного ОВ потенциала $E_{\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}^{3+}}^0 = 2,20 \text{ В}$, и способен окислить Mn (II) до Mn (IV) [3, 4] и Mn (VII) [31].

Оксид SrFeO_{3-x} , содержащий Fe (IV), не окисляет в кислых средах Mn (II) до Mn (VII), Cr (III) до Cr (VI), Ce (III) до Ce (IV), а в щелочных — Cu (II) до Cu (III). Fe (VI) и Fe (IV) окисляют Cr (III) до Cr (VI) в щелочной среде при кипячении.

В литературе отсутствуют значения стандартных ОВ потенциалов редокс-систем с участием Fe (IV). Анализируя поведение оксидов, содержащих Fe (IV), в различных редокс-системах, можно оценить значение ОВ потенциала системы для полуреакции:



Поскольку исследуемый оксид окисляет ионы Cl^- ($E_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-}^0 = 1,3583 \text{ В}$) и Br^- ($E_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-}^0 = 1,087 \text{ В}$) до соответствующих галогенов, но не окисляет Mn^{2+} до MnO_4^- ($E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{3+}}^0 = 1,51 \text{ В}$), оценочное значение стандартного ОВ потенциала $E_{\text{SrFeO}_{3-x}/\text{Fe}^{3+}}^0$ составляет $\sim 1,4 \text{ В}$.

Органические редокс-системы. Изучены реакции SrFeO_{3-x} с четырьмя органическими реагентами: дифениламино, *о*-толидином, бензидином и метиловым красным. Ранее [27] показано, что интенсивность окраски продуктов окисления аминов зависит от окислительных свойств исследуемого оксида. Все три амина окисляются оксидом SrFeO_{3-x} (тесты 6 – 8). Только дифениламин незначительно окисляется соединениями железа (III) до продукта зеленого цвета: по всей вероятности, голубая окраска продукта окисления амина накладывается на желтую окраску аквакомплексов Fe (III). Для выявления причины изменения желто-оранжевой окраски продукта окисления *о*-толидина на ярко-синюю в присутствии раствора NaF (тест 7) необходимо дополнительное исследование. Можно утверждать, что появление синего окрашивания не связано с комплексобразованием ионов Fe^{3+} с фторид-ионами, так как наблюдается и в случае окислителей, не содержащих железа (например, Bi_2O_4). Окрашенные продукты не образуются при смешивании растворов *о*-толидина и NaF.

Метиловый красный в кислой среде окисляется оксидом SrFeO_{3-x} до бесцветных продуктов (тест 9). Все полученные из органических реагентов бесцветные продукты со временем приобретают желтоватую окраску, свойственную аква- и хлоридным комплексам Fe (III).

Роль кислорода в процессах фазообразования в системе Sr – Fe – O. В процессе синтеза оксидов Sr – Fe – O важную роль играет атмосферный кислород, обеспечивающий окисление Fe (III) для формирования образующейся фазы с оптимальным соотношением Fe (IV)/Fe (III) и, как следствие, с оптимальным содержанием кислорода. При температуре 1300°C образец SrFeO_{3-x} кислорододефицитен: состав высокотемпературной фазы — $\text{SrFeO}_{2,68}$ [18], средняя СО железа в ней равна 3,36. При медленном охлаждении на воздухе образец насыщается кислородом: фаза состава $\text{SrFeO}_{2,87}$ кристаллизуется в тетрагональной ячейке. Это хорошо согласуется с данными работы [10]: охлаждением от 1250 до 20°C получена фаза состава $\text{SrFeO}_{2,870(5)}$. Содержание Fe (IV) увеличивается с 36 до 74 %. Длительный низкотемпературный отжиг $\text{SrFeO}_{2,87}$ в потоке кислорода ($T = 360^\circ\text{C}$, 240 ч) не приводит к образованию оксида $\text{SrFeO}_{3,00}$ [33]. И только при высоком давлении кислорода (34 МПа, 550°C [26], 30 МПа, 400°C , 24 ч, медленное охлаждение до

200 °C [10]) или в процессе электролиза [18] можно получить полностью окисленный оксид железа (IV)-стронция состава $\text{SrFeO}_{2,998(5)}$ [10] и $\text{SrFeO}_{3,00}$ [18, 26]. Фаза со структурой браунмиллерита, представляющая собой оксид железа (III) – стронция $\text{SrFeO}_{2,50}$, формируется в условиях низкого парциального давления кислорода — в атмосфере аргона (1000 °C, 2 ч) [18] и в восстановительных условиях (смесь аргона с 5 % H_2 , 500 °C, 12 ч) [10].

Не исключено, что формирование оксидов Sr – Fe – O в процессе отжига в атмосфере кислорода может происходить с участием его необычных валентных форм, отличных от O^{2-} , таких как O_4^- , O_3^- , O_2^- , O_2^{2-} , O^- , O^0 [2, 27, 29]. Выполненное в настоящей работе исследование показывает, что окислителем в SrFeO_{3-x} не могут быть дипероксид-ионы. Реакции на эти ионы с известными реагентами (NH_4VO_3 и Ti (IV) в кислых средах) отрицательны. Кроме того, как показано в работе [29], при растворении пероксида BaO_2 в кислой среде наблюдается резкое снижение ЭДС, а не повышение, как в настоящей работе (см. рис. 2, кривая 1).

На диаграмме системы $\text{SrO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ должны присутствовать фазы, содержащие железо в одном ВС — III. В работе [11] эта система рассматривается как псевдодвойная. Оксиды SrFeO_{3-x} принадлежат сечениям фазовой диаграммы тройной системы $\text{SrO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO}_2$ ($\text{SrO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{O}_2$ [34]), соответствующим различному парциальному давлению кислорода и, соответственно, разным соотношениям Fe (IV)/Fe (III) и значениям средней СО Fe. Кроме оксида SrFeO_{3-x} , на диаграмме присутствуют фазы, содержащие Fe (III) ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$), Fe (III) и Fe (IV) — $\text{Sr}_2\text{FeO}_{4-\delta}$, $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Sr}_4\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$, $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13+\delta}$ [12] и твердый раствор $\text{Sr}_{1+x}\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x = 0 - 0,05$) [11, 35]. Обнаруженные оксиды являются фазами Раддлсдена – Поппера гомологической серии $\text{Sr}_{n+1}\text{Fe}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 3, \dots, \infty$) [11].

Дефицит кислорода — δ в формуле $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13+\delta}$ [12, 36] означает, что часть железа в составе оксида находится в виде Fe (II). Фазы, содержащие Fe (III) и Fe (II), состава $\text{SrFe}_2^{2+}\text{Fe}_{16}^{3+}\text{O}_{27}$ и $\text{Sr}_2\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}_{28}^{3+}\text{O}_{46}$ обнаружены при температуре ~1350 – 1440 °C [12]. Оксид $\text{SrFeO}_{2,875}$, отожженный в ампуле при температуре 280 °C в течение двух дней с двойным молярным избытком CaH_2 , восстанавливается до слоистого $\text{SrFe}^{2+}\text{O}_2$, в котором Fe (II) имеет необычную квадратно-плоскостную кислородную координацию [37]. Оксид SrFeO_2 при температуре ~130 °C в атмосфере кислорода (0,1 МПа) обратимо превращается в $\text{SrFeO}_{2,87}$ с образованием на промежуточной стадии оксида $\text{SrFeO}_{2,5}$, содержащего только Fe (III).

Таким образом, оксиды системы Sr – Fe – O демонстрируют широкий спектр ВС железа — II, III и IV.

Заключение

В настоящей работе впервые разработаны химические тест-методы, позволяющие дифференцировать Fe (IV) и Fe (III). Эти тесты основаны на разных окислительных свойствах Fe (IV) и Fe (III) по отношению к различным восстановителям. Разработанная система тестов позволит контролировать процесс синтеза сложных оксидов и фазообразования в системах, содержащих железо, ЩМ и ЩЗМ. Существующие в системе Sr – Fe – O центральный оксид $\text{SrFeO}_{3,00}$ [18], его кислорододефицитные фазы [7, 8, 10, 18, 20], оксиды с разным катионным соотношением Sr/Fe ($\text{Sr}_2\text{FeO}_{4-\delta}$, $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Sr}_4\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$, $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13+\delta}$ [11, 12]) и твердый раствор $\text{Sr}_{1+x}\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x = 0 - 0,05$) [11, 35] содержат Fe (IV) и будут давать положительные тесты с HBr, комплексом Fe^{2+} с $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, солями V (IV) и Mn (II), дифениламином, *о*-толидином, бензидином и метиловым красным. Оксиды SrFeO_2 [35], $\text{SrFeO}_{2,50}$ [10, 18], $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ [7], $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13-\delta}$ [11, 12], $\text{SrFe}_{18}\text{O}_{27}$ и $\text{Sr}_2\text{Fe}_{30}\text{O}_{46}$ [12] не содержат Fe (IV), а значит, тесты с этими реагентами будут отрицательными. При растворении в HCl фаз, содержащих Fe (II) — SrFeO_2 , $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13-\delta}$, $\text{SrFe}_{18}\text{O}_{27}$ и $\text{Sr}_2\text{Fe}_{30}\text{O}_{46}$, будет наблюдаться снижение ЭДС, аналогичное наблюдаемому при растворении кристаллогидрата FeSO_4 (см. рис. 2, вставка).

Не исключено, что с помощью предлагаемых химических тестов не удастся дифференцировать Fe (IV) и Fe (V). Так, по данным работы [4] поведение оксидов, содержащих Fe (IV) и Fe (V), по отношению к разбавленным кислотам аналогично. Ферраты (V) в H_2SO_4 и HNO_3 разлагаются до Fe (III) и O_2 , а в HCl образуют O_2 и Cl_2 , как и ферраты (IV). Наличие в исследуемом оксиде Fe (V) и Fe (VI) исключается данными йодометрического определения кислородного индекса и отсутствием описанных в литературе типичных для Fe (VI) реакций [3, 4, 31].

Вместе с тем предлагаемые химические тесты могут быть использованы как дополнительный метод, позволяющий обнаружить Fe (IV). Мессбауэровская спектроскопия, традиционно используемая для идентификации различных ВС железа [7, 8, 19 – 23, 32], в ряде случаев дает неоднозначно интерпретируемые результаты, на что указывает детальное исследование [6].

Интерес к оксидам Fe (IV) не ослабевает в последние годы. До сих пор не известно, существует ли кристаллический простой оксид железа (IV) FeO_2 , что могло бы послужить самым важным доказательством существования железа в ВС IV.

Недавно [38] сообщалось о получении кристаллического FeO_2 при высоком давлении кислорода (78 ГПа). На самом деле был синтезирован не оксид железа (IV), а дипероксид железа (II), в структуре которого предполагается наличие мостикового дипероксидного кислорода $-\text{O}-\text{O}-$ [38, 39].

Еще предстоит большая работа по поиску методов синтеза истинного оксида железа (IV), в котором физическими методами (электронная, мессбауэровская спектроскопия) и химическими тестами было бы доказано наличие только четырехвалентного железа при отсутствии нетипичных валентных форм кислорода.

Автор выражает глубокую признательность А. И. Иванову за помощь, оказанную при синтезе исследуемого образца, и О. Ф. Шахлевич, выполнившей рентгенофазовый анализ.

Финансирование

Работа выполнена в рамках госзадания ИФТТ РАН.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cotton F. A., Wilkinson G., Murillo C. A., Bochmann M. Advanced Inorganic Chemistry. 6th Ed. — New York: John Wiley & Sons. Inc., 1999. — 793 p.
2. Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов. Т. 2. — М.: Бинном. Лаборатория знаний, 2008. — 670 с.
3. Schmidbaur H. The History and the Current Revival of the Oxo Chemistry of Iron in its Highest Oxidation States: Fe^{VI} – Fe^{VIII} / Z. Anorg. Allg. Chem. 2018. Vol. 644. N 12 – 13. P. 536 – 559. DOI: 10.1002/zaac.201800036.
4. Кокаровцева И. Г., Беляев И. Н., Семенякова Л. В. Кислородные соединения железа (VI, V, IV) / Успехи химии. 1972. Т. 41. С. 1978 – 1993.
5. Киселев Ю. М., Копелев Н. С., Спицын В. И., Мартыненко Л. И. Восьмивалентное железо / ДАН СССР. 1987. Т. 292. № 3. С. 628 – 631.
6. Панкратов Д. А. Мессбауэровская диагностика оксипроизводных железа системы $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}_2$ / Неорганические материалы. 2014. Т. 50. № 1. С. 90 – 98. DOI: 10.7868/S0002337X14010151.
7. Takano M., Okita T., Nakayama N., et al. Dependence of the structure and electronic state of SrFeO_x ($2.5 \leq x \leq 3$) on composition and temperature / J. Solid State Chem. 1988. Vol. 73. P. 140 – 150. DOI: 10.1016/0022-4596(88)90063-1.
8. Takeda Y., Kanno K., Takada T., et al. Phase relation in the oxygen nonstoichiometric system, SrFeO_x ($2.5 \leq x \leq 3.0$) / J. Solid State Chem. 1986. Vol. 63. N 2. P. 237 – 249. DOI: 10.1016/0022-4596(86)90174-X.
9. Mori S. Phase Transformation in Barium Orthoferrate, BaFeO_{3-x} / J. Am. Ceram. Soc. 1966. Vol. 49. N 11. P. 600 – 605. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1966.tb13176.x.
10. Hodges J. P., Short S., Jorgensen J. D., et al. Evolution of Oxygen-Vacancy Ordered Crystal Structures in the Perovskite Series $\text{Sr}_n\text{Fe}_{n-1}\text{O}_{3n-1}$ ($n = 2, 4, 8$, and ∞), and the Relationship to Electronic and Magnetic Properties / J. Solid State Chem. 2000. Vol. 151. N 2. P. 190 – 209. DOI: 10.1006/jssc.1999.8640.
11. Fossdal A., Einarsrud M., Grande T. Phase Equilibria in the Pseudo-Binary System $\text{SrO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ / J. Solid State Chem. 2004. Vol. 177. N 8. P. 2933 – 2942. DOI: 10.1016/j.jssc.2004.05.007.
12. Langhof N., Seifert D., Göbbels M., Töpfer J. Reinvestigation of the Fe-rich part of the pseudo-binary system $\text{SrO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ / J. Solid State Chem. 2009. Vol. 182. N 9. P. 2409 – 2416. DOI: 10.1016/j.jssc.2009.05.039.
13. Delaude L., Laszlo P. A Novel Oxidizing Reagent Based on Potassium Ferrate (VI) / J. Org. Chem. 1996. Vol. 61. N 18. P. 6360 – 6370. DOI: 10.1021/jo960633p.
14. Sharma V. K. Oxidation of Inorganic Compounds by Ferrate (VI) and Ferrate (V): One-Electron and Two-Electron Transfer Steps / Environ. Sci. Technol. 2010. Vol. 44. N 13. P. 5148 – 5152. DOI: 10.1021/es1005187.
15. Киселев Ю. М., Копелев Н. С., Спицын В. И. О диспропорционировании ферратов (VI) в растворах / ДАН СССР. 1987. Т. 295. № 4. С. 882 – 884.
16. Chen D., Wang F., Shi H., et al. Systematic evaluation of Co-free $\text{LnBaFe}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Lanthanides or Y}$) oxides towards the application as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / Electrochim. Acta. 2012. Vol. 78. P. 466 – 474. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.06.073.
17. Иванов А. И., Колотыгин В. А., Ципис Е. В. и др. Электропроводность, термическое расширение и электрохимические свойства перовскитов $\text{PrBaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{5-\delta}$ / Электрохимия. 2018. Т. 54. № 6. С. 615 – 622. DOI: 10.7868/S0424857018060129.
18. Wattiaux A., Fournes L., Demourgues A., et al. A novel preparation method of the SrFeO_3 cubic perovskite by electrochemical means / Solid State Commun. 1991. Vol. 77. N 7. P. 489 – 493. DOI: 10.1016/0038-1098(91)90726-C.
19. Schmidt M., Hofmann M., Campell S. J. Magnetic structure of strontium ferrite $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ / J. Phys. Condens. Mater. 2003. Vol. 15. N 50. P. 8691 – 8701. DOI: 10.1088/0953-8984/15/50/003.
20. Adler P., Lebon A., Damjanović V., et al. Magnetoresistance effects in $\text{SrFeO}_{3-\delta}$: Dependence on phase composition and relation to magnetic and charge order / Phys. Rev. B. 2006. Vol. 73. P. 094451. DOI: 10.1103/PhysRevB.73.094451.
21. Manimuthu P., Murugaraj R., Venkateswaran C. Non-universal dielectric relaxation in $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ / Phys. Lett. A. 2014. Vol. 378. N 36. P. 2725 – 2728. DOI: 10.1016/j.physleta.2014.07.035.
22. Sharma V. K., Zboril R., Varma R. S. Ferrates: Greener Oxidants with Multimodal Action in Water Treatment Technologies / Acc. Chem. Res. 2015. Vol. 48. N 2. P. 182 – 191. DOI: 10.1021/ar5004219.
23. Перфильев Ю. Д., Копелев Н. С., Киселев Ю. М., Спицын В. И. Мессбауэровское исследование восьмивалентного железа / ДАН СССР. 1987. Т. 296. № 6. С. 1406 – 1409.
24. Бычков С. Ф., Попов М. П., Немудрый А. П. Изучение кинетики кислородного обмена нестехиометрического оксида $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ в изостехиометрических условиях методом релаксации парциального давления кислорода / Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. № 5. С. 705 – 710.
25. Mori S., Hirata H., Tonooka N. Determination of Fe (III) and Fe (IV) in barium orthoferrate, $\text{BaFeO}_{2.5-3.0}$, by EDTA titration / Bunseki Kagaku. 1967. Vol. 16. N 12. P. 1340 – 1344. DOI: 10.2116/bunsekikagaku.16.1340.
26. MacChesney J. B., Sherwood R. C., Potter J. F. Electric and Magnetic Properties of the Strontium Ferrates / J. Chem. Phys. 1965. Vol. 43. N 6. P. 1907 – 1913. DOI: 10.1063/1.1697052.
27. Барковский Н. В. Органические реагенты для идентификации Bi (V) и O_2^{2-} в оксидах Ba – Bi – O и K – Ba – Bi – O тест-методами / Журн. аналит. химии. 2015. Т. 70. № 11. С. 1171 – 1178. DOI: 10.7868/S00444550215090030.
28. Полянский Н. Г. Аналитическая химия брома. — М.: Наука, 1980. С. 13.

29. Барковский Н. В. Методы идентификации Bi (V) и необычных валентных форм кислорода в BaBiO₃ и сверхпроводящих оксидах системы K – Ba – Bi – O / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 8. С. 16 – 28. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-8-16-28.
30. Турьян Я. И. Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии. — М.: Химия, 1989. — 248 с.
31. Неорганическая химия / Под ред. Ю. Д. Третьякова. Т. 3. Кн. 2. — М.: Академия, 2007. — 400 с.
32. Музгин В. Н., Хамзина Л. Б., Золотавин В. Л., Безруков И. Я. Аналитическая химия ванадия. — М.: Наука, 1981. С. 34.
33. Седых В. Д., Рыбченко О. Г., Некрасов А. Н. и др. Влияние содержания кислорода на локальное окружение атомов Fe в анион-дефицитном SrFeO_{3-δ} / Физика твердого тела. 2019. Т. 61. № 6. С. 1162 – 1169. DOI: 10.21883/FTT.2019.06.47694.372.
34. Brisi C., Rolando P. Recherche sul sistema ossido di stronzio-ossido ferrico-ossigeno / Ann. Chim. (Rome). 1969. Vol. 59. N 5. P 385 – 399.
35. Kleveland K., Einarsrud M.-A., Grande T. Sintering Behavior, Microstructure, and Phase Composition of Sr(Fe, Co)O_{3-δ} Ceramics / J. Am. Ceram. Soc. 2000. Vol. 83. N 6. P 3158 – 3164. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01698.x.
36. Mellenne B., Retoux R., Lepoittevin C., et al. Oxygen Nonstoichiometry in Sr₄Fe₆O_{13-δ}: The Derivatives [Sr₈Fe₁₂O₂₆] [Sr₂Fe₃O₆]_n / Chem. Mater. 2004. Vol. 16. N 24. P 5006 – 5013. DOI: 10.1021/cm040127d.
37. Tsujimoto Y., Tassel C., Hayashi N., et al. Infinite-layer iron oxide with a square-planar coordination / Nature. 2007. Vol. 450. P. 1062 – 1065. DOI: 10.1038/nature06382.
38. Hu Q., Kim D. Y., Yang W., et al. FeO₂ and FeOOH under deep lower-mantle conditions and Earth's oxygen-hydrogen cycles / Nature. 2016. Vol. 534(7606). P. 241 – 244. DOI: 10.1038/nature18018.
39. Jang B.-G., Liu J., Hu Q., et al. Electronic spin transition in FeO₂: Evidence for Fe (II) with peroxide O₂²⁻ / Phys. Rev. B. 2019. Vol. 100.014418. DOI: 10.1103/PhysRevB.100.014418.
40. Mori S. Phase Transformation in Barium Orthoferrate, BaFeO_{3-x} / J. Am. Ceram. Soc. 1966. Vol. 49. N 11. P. 600 – 605. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1966.tb13176.x.
41. Hodges J. P., Short S., Jorgensen J. D., et al. Evolution of Oxygen-Vacancy Ordered Crystal Structures in the Perovskite Series Sr_nFe_nO_{3n-1} (n = 2, 4, 8, and ∞), and the Relationship to Electronic and Magnetic Properties / J. Solid State Chem. 2000. Vol. 151. N 2. P. 190 – 209. DOI: 10.1006/jssc.1999.8640.
42. Fossdal A., Einarsrud M., Grande T. Phase Equilibria in the Pseudo-Binary System SrO – Fe₂O₃ / J. Solid State Chem. 2004. Vol. 177. N 8. P. 2933 – 2942. DOI: 10.1016/j.jssc.2004.05.007.
43. Langhof N., Seifert D., Göebels M., Töpfer J. Reinvestigation of the Fe-rich part of the pseudo-binary system SrO – Fe₂O₃ / J. Solid State Chem. 2009. Vol. 182. N 9. P. 2409 – 2416. DOI: 10.1016/j.jssc.2009.05.039.
44. Delaude L., Laszlo P. A Novel Oxidizing Reagent Based on Potassium Ferrate (VI) / J. Org. Chem. 1996. Vol. 61. N 18. P. 6360 – 6370. DOI: 10.1021/jo960633p.
45. Sharma V. K. Oxidation of Inorganic Compounds by Ferrate (VI) and Ferrate (V): One-Electron and Two-Electron Transfer Steps / Environ. Sci. Technol. 2010. Vol. 44. N 13. P. 5148 – 5152. DOI: 10.1021/es1005187.
46. Kiselev Yu. M., Kopelev N. S., Spitsyn V. I. On the disproportionation of ferrates (VI) in solutions / Dokl. AN SSSR. 1987. Vol. 295. N 4. P. 882 – 884 [in Russian].
47. Chen D., Wang F., Shi H., et al. Systematic evaluation of Co-free LnBaFe₂O_{5+δ} (Ln = Lanthanides or Y) oxides towards the application as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / Electrochim. Acta. 2012. Vol. 78. P. 466 – 474. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.06.073.
48. Ivanov A. I., Kolotygin V. A., Tsipis E. V., et al. Electrical Conductivity, Thermal Expansion and Electrochemical Properties of Perovskites PrBaFe_{2-x}Ni_xO_{5-δ} / Russ. J. Electrochem. 2018. Vol. 54. N 6. P. 533 – 540. DOI: 10.1134/s102319351806006x.
49. Wattiaux A., Fournes L., Demourgues A., et al. A novel preparation method of the SrFeO₃ cubic perovskite by electrochemical means / Solid State Commun. 1991. Vol. 77. N 7. P. 489 – 493. DOI: 10.1016/0038-1098(91)90726-C.
50. Schmidt M., Hofmann M., Campell S. J. Magnetic structure of strontium ferrite Sr₄Fe₄O₁₁ / J. Phys. Condens. Mater. 2003. Vol. 15. N 50. P. 8691 – 8701. DOI: 10.1088/0953-8984/15/50/003.
51. Adler P., Lebon A., Damjanović V., et al. Magneto-resistance effects in SrFeO_{3-δ}: Dependence on phase composition and relation to magnetic and charge order / Phys. Rev. B. 2006. Vol. 73. P. 094451. DOI: 10.1103/PhysRevB.73.094451.
52. Manimuthu P., Murugaraj R., Venkateswaran C. Non-universal dielectric relaxation in SrFeO_{3-δ} / Phys. Lett. A. 2014. Vol. 378. N 36. P. 2725 – 2728. DOI: 10.1016/j.physleta.2014.07.035.
53. Sharma V. K., Zboril R., Varma R. S. Ferrates: Greener Oxidants with Multimodal Action in Water Treatment Technologies / Acc. Chem. Res. 2015. Vol. 48. N 2. P. 182 – 191. DOI: 10.1021/ar5004219.
54. Perfiliev Yu. D., Kopelev N. S., Kiselev Yu. M., Spitsyn V. I. Moessbauer study of octavalent iron / Dokl. AN SSSR. 1987. Vol. 296. N 6. P. 1406 – 1409 [in Russian].
55. Bychkov S. F., Popov M. P., Nemudry A. P. Study of the oxygen exchange kinetics in the nonstoichiometric oxide SrFeO_{3-δ} under isostoichiometric conditions using the oxygen partial pressure relaxation technique / Kinetics and Catalysis. 2016. Vol. 57. N 5. P. 697 – 703. DOI: 10.1134/S0023158416050050.
56. Mori S., Hirata H., Tonooka N. Determination of Fe (III) and Fe (IV) in barium orthoferrate, BaFeO_{2.5-3.0}, by EDTA titration / Bunseki Kagaku. 1967. Vol. 16. N 12. P. 1340 – 1344. DOI: 10.2116/bunsekikagaku.16.1340.
57. MacChesney J. B., Sherwood R. C., Potter J. F. Electric and Magnetic Properties of the Strontium Ferrates / J. Chem. Phys. 1965. Vol. 43. N 6. P. 1907 – 1913. DOI: 10.1063/1.1697052.

REFERENCES

27. **Barkovskii N. V.** Organic Reagents for the Identification of Bi (V) and O_2^{2-} in Ba – Bi – O and K – Ba – Bi – O Oxides Using Field Test Methods / *J. Anal. Chem.* 2015. Vol. 70. N 11. P 1346 – 1353. DOI: 10.1134/S1061934815090038.
28. **Polyanskii N. G.** Analytical chemistry of bromine. — Moscow: Nauka, 1980. P. 13 [in Russian].
29. **Barkovskii N. V.** Methods for identification of Bi (V) and unusual oxygen valence states in $BaBiO_3$ and superconducting oxides of K – Ba – Bi – O system / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2019. Vol. 85. N 8. P 16 – 28. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-8-16-28 [in Russian].
30. **Turyan Ya. I.** Oxidation-reduction reactions and potentials in analytical chemistry. — Moscow: Khimiya, 1989. — 248 p. [in Russian].
31. *Inorganic Chemistry.* Tretyakova Yu. D. (ed.). Vol. 3. Book 2. — Moscow: Akademiya, 2007. — 400 p. [in Russian].
32. **Muzgin V. N., Hamzina L. B., Zolotavin V. L., Bezrukov I. Ya.** Analytical chemistry of vanadium. — Moscow: Nauka, 1981. P. 34 [in Russian].
33. **Sedykh V. D., Rybchenko O. G., Nekrasov A. N., et al.** Effect of the Oxygen Content on the Local Environment of Fe Atoms in Anion-Deficient $SrFeO_{3-\delta}$ / *Phys. Solid State.* 2019. Vol. 61. N 6. P 1099 – 1106. DOI: 10.1134/S1063783419060210.
34. **Brisi C., Rolando P.** Recherche sul sistema ossido di stronzio-ossido ferrico-ossigeno / *Ann. Chim. (Rome).* 1969. Vol. 59. N 5. P 385 – 399.
35. **Kleveland K., Einarsrud M.-A., Grande T.** Sintering Behavior, Microstructure, and Phase Composition of $Sr(Fe, Co)O_{3-\delta}$ Ceramics / *J. Am. Ceram. Soc.* 2000. Vol. 83. N 6. P 3158 – 3164. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01698.x.
36. **Mellenne B., Retoux R., Lepoittevin C., et al.** Oxygen Nonstoichiometry in $Sr_4Fe_6O_{13.6}$: The Derivatives $[Sr_8Fe_{12}O_{26}][Sr_2Fe_3O_6]_n$ / *Chem. Mater.* 2004. Vol. 16. N 24. P 5006 – 5013. DOI: 10.1021/cm040127d.
37. **Tsujimoto Y., Tassel C., Hayashi N., et al.** Infinite-layer iron oxide with a square-planar coordination / *Nature.* 2007. Vol. 450. P 1062 – 1065. DOI: 10.1038/nature06382.
38. **Hu Q., Kim D. Y., Yang W., et al.** FeO_2 and $FeOOH$ under deep lower-mantle conditions and Earth's oxygen-hydrogen cycles / *Nature.* 2016. Vol. 534(7606). P 241 – 244. DOI: 10.1038/nature18018.
39. **Jang B.-G., Liu J., Hu Q., et al.** Electronic spin transition in FeO_2 : Evidence for Fe (II) with peroxide O_2^{2-} / *Phys. Rev. B.* 2019. Vol. 100.014418. DOI: 10.1103/PhysRevB.100.014418.