ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

CESARE BRISI, PIERO ROLANDO

Preparazione e struttura cristallografica di un ferrito di stronzio e lantanio isomorfo con il $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 50 (1971), n.1, p. 33–36.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1971_8_50_1_33_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Chimica. — *Preparazione e struttura cristallografica di un ferrito di stronzio e lantanio isomorfo con il $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$* (*). Nota di CESARE BRISI e PIERO ROLANDO, presentata (**) dal Corrisp. V. CIRILLI.

SUMMARY. — A compound $\text{SrLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ was prepared by heating at 1350°C the solid obtained by evaporation of solutions of iron, lanthanum and strontium nitrates. The structure is tetragonal, $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ type, with $a_0 = 3,916$ and $c_0 = 20,43 \text{ \AA}$.

La struttura del composto $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ è stata descritta per la prima volta da Ruddlesden e Popper [1]. Essa è costituita da due blocchi perovskitici SrTiO_3 alternati con uno strato SrO e come tale si riallaccia a quella del K_2NiF_4 [2] e del Sr_2TiO_4 [3] dove blocchi perovskitici semplici sono alternati con strati di fluoruro o di ossido.

Il numero dei composti e delle fasi di struttura analoga al $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ a tutt'oggi conosciuti è abbastanza elevato. Essi sono tutti caratterizzati dalla formula generale $\text{Me}'_3\text{Me}''_2\text{O}_7$ o $\text{Me}'_3\text{Me}''_2\text{F}_7$, dove Me' ed Me'' sono rispettivamente rappresentati da un metallo bivalente e da uno tetravalente nel caso degli ossidi e da un metallo monovalente e da uno bivalente nel caso dei fluoruri, cioè in corrispondenza ai composti perovskitici semplici $\text{Me}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{IV}}\text{O}_3$ ed $\text{Me}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{II}}\text{F}_3$.

È ben nota però l'esistenza di perovskiti in cui i due atomi metallici sono entrambi trivalenti: gli esempi più classici li troviamo in una serie di ferriti, cromiti, cobaltiti, manganiti, ecc. delle terre rare. Ciò ci ha spinto ad indagare se anche per gli ossidi $\text{Me}_3\text{Me}_2\text{O}_7$ fosse possibile una sostituzione di tal genere, sostituzione già constatata del resto nel caso del Sr_2TiO_4 , essendo conosciuta l'esistenza di un certo numero di composti isomorfi $\text{SrLaMe}^{\text{III}}\text{O}_4$, con $\text{Me}^{\text{III}} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ga}, \text{Rh}, \text{Al}$ [3] [4].

Le nostre ricerche si sono indirizzate sulla sintesi di un composto di formula $\text{SrLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$.

Esso si forma abbastanza facilmente anche se il suo ottenimento allo stato puro ha presentato qualche difficoltà. I solidi derivanti dalla calcinazione a $1300\text{--}1350^\circ\text{C}$ di miscele di carbonato di stronzio, ossido ferrico ed ossido di lantanio contengono infatti ancora forti quantitativi di LaFeO_3 e di SrLaFeO_4 , che vanno solo assai lentamente scomparendo con l'aumentare del tempo di cottura. Risultati migliori sono stati ottenuti partendo da soluzioni di nitrato ferrico, nitrato di stronzio e nitrato di lantanio. Queste venivano tirate a secco ed il residuo calcinato per 60 ore a 1350°C . In queste condizioni si ottiene la formazione di $\text{SrLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ praticamente puro.

(*) Istituto di Chimica generale e applicata e di Metallurgia del Politecnico di Torino.

(**) Nella seduta del 9 gennaio 1971.

Lo spettrogramma di polveri del composto è riportato in Tabella I. Tutti i riflessi sono ordinabili secondo quanto richiesto da una cella elementare tetragonale del tipo del $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, con costanti reticolari

$$a_0 = 3,916 \quad , \quad c_0 = 20,43 \text{ \AA}.$$

Non essendovi alcun dubbio che nel $\text{SrLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ gli atomi di ferro occupino le posizioni che nel titanato sono riservate agli atomi di titanio, gli ioni Sr^{++} ed La^{+++} devono essere distribuiti nelle posizioni

$$(2b): \quad 0, 0, 1/2; \quad 1/2, 1/2, 0$$

$$\text{e } (4e): \quad 0, 0, u; \quad 0, 0, \bar{u}; \quad 1/2, 1/2, 1/2 + u; \quad 1/2, 1/2, 1/2 - u,$$

occupate nel titanato dagli atomi di stronzio. L'assenza di riflessi con $h + k + l$ dispari indica d'altra parte che tutti gli ioni fanno parte di sottoreicoli a corpo centrato. Delle possibili disposizioni che preservano una struttura di questo tipo abbiamo preso in considerazione come più probabili quella in cui Sr e La sono distribuiti in modo statistico fra tutte le posizioni disponibili (modello I) e quella in cui i due atomi di stronzio occupano le posizioni (b) e i quattro atomi di lantanio le posizioni (e) (modello II).

Nella quinta e nella sesta colonna di Tabella I sono riportate le intensità calcolabili in base alle due differenti disposizioni utilizzando per i parametri u gli stessi valori indicati per $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$.

L'accordo, anche se non del tutto perfetto, sembra essere migliore per la prima disposizione. Non abbiamo eseguito un calcolo completo delle intensità calcolabili in base a disposizioni in cui due ioni lantanio occupassero le posizioni (b) e gli altri due La^{+++} ed i due Sr^{++} fossero variamente distribuiti, in modo statistico od ordinato, sulle posizioni (e). Alcuni calcoli indicativi limitati alle prime linee dello spettro hanno però mostrato come i valori ottenibili mal si accordassero con i dati sperimentali. Si deve dunque concludere che nel composto $\text{SrLa}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ la distribuzione degli atomi è molto vicina alla seguente:

$$(0, 0, 0; 1/2, 1/2, 1/2) +$$

$$2 (\text{Sr}, \text{La}) \text{ in } (b) \quad 0, 0, 1/2$$

$$4 (\text{Sr}, \text{La}) \text{ in } (e) \quad 0, 0, u; \quad 0, 0, \bar{u} \quad \text{con } u = 0,312$$

$$4 \text{ Fe} \quad \text{in } (e) \quad \text{con } u = 0,094$$

$$2 \text{ O} \quad \text{in } (a) \quad 0, 0, 0$$

$$8 \text{ O} \quad \text{in } (g) \quad 0, 1/2, u; \quad 0, 1/2, \bar{u}; \quad 1/2, 0, u; \quad 1/2, 0, \bar{u} \\ \text{con } u = 0,094$$

$$4 \text{ O} \quad \text{in } (e) \quad \text{con } u = 0,188.$$

Non è però del tutto da escludere una certa tendenza degli ioni Sr^{++} a preferire le posizioni (b) e degli ioni La^{+++} a preferire le posizioni (e).

TABELLA I
Spettrogramma del composto SrLa₂Fe₂O₇.
 (Radiazione CuK α ; $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$)

<i>hkl</i>	<i>d</i> _{oss.}	<i>d</i> _{calc.}	<i>I</i> _{oss.}	<i>I</i> _{calc.}	
				Modello I	Modello II
002	—	10,21	—	1	3
004	—	5,11	—	0	1
101	3,84	3,85	10	8	4
006 } 103 }	3,39	3,40 } 3,39 }	13	6 } 3 }	5 } 14 }
105	2,83	2,83	100	100	100
110	2,77	2,77	60	63	64
112	2,67	2,67	1	1	6
008	2,55	2,55	2	1	5
114	2,43	2,43	2	6	4
107	2,34	2,34	6	3	1
116	2,15	2,15	24	26	25
0.0.10	2,04	2,04	16	18	17
109 } 200 }	1,958	1,964 } 1,958 }	35	0 } 42 }	1 } 43 }
202	—	1,923	—	0	0
118	1,878	1,877	3	4	8
204	—	1,828	—	0	0
211	1,746	1,745	2	2	1
0.0.12 } 206 } 213 }	1,698	1,702 } 1,697 } 1,696 }	8	2 } 3 } 1 }	2 } 5 } 3 }
1.0.11	1,680	1,678	6	4	4
1.1.10	1,644	1,644	14	18	17
215	1,610	1,610	30	38	38
208	1,553	1,554	2	2	4
217	1,502	1,502	2	1	0
0.0.14 } 1.0.13 }	1,459	1,459 } 1,458 }	4	3 } 1 }	4 } 2 }
1.1.12	1,450	1,450	3	2	1
2.0.10	1.413	1.413	12	19	19

Le intensità riportate in colonna 4 di Tabella I sono state misurate su un preparato temprato in aria da 1350° C; esse rimangono praticamente inalterate anche su prodotti raffreddati lentamente, ragione per cui è da ritenere che la distribuzione degli atomi nel reticolo sia poco influenzata dalla temperatura.

BIBLIOGRAFIA

- [1] RUDDLESDEN S. N. e POPPER P., « Acta Cryst. », *II*, 54 (1958).
- [2] BALZ D. e PLIETH K., « Z. Elektrochem. », *59*, 545 (1955).
- [3] RUDDLESDEN S. N. e POPPER P., « Acta Cryst. », *10*, 538 (1957).
- [4] BLASSE G., « J. Inorg. Nucl. Chem. », *27*, 2683 (1965).