

Mössbauer-Untersuchung der Modifikationen von Li_2FeCl_4

H. D. Lutz, A. Pfitzner und W. Schmidt

Anorganische Chemie I, Universität Siegen, Siegen

E. Riedel und D. Prick

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin*

Z. Naturforsch. **44a**, 756–758 (1989); eingegangen am 21. Juli 1989

Mössbauer-Investigation of the Li_2FeCl_4 Polymorphs

The room temperature Mössbauer spectrum of the high-temperature polymorph of Li_2FeCl_4 is in agreement with an inverse spinel structure and a disordered distribution of the cations on the octahedral sites. Mössbauer spectra of the orthorhombic room-temperature modification of Li_2FeCl_4 correspond to a 1:1 ordering of Li^+ - and Fe^{2+} -ions on the octahedral sites.

Key words: Lithium-iron-chloride, Mössbauer-spectroscopy, Cation distribution

1. Einleitung

Entgegen früheren Literaturangaben [1–3] ist auf Grund der Röntgenuntersuchungen von van Loon und de Jong [4] Li_2FeCl_4 ein inverser Spinell. Aus dem Raman-Spektrum [5] folgt, daß keine 1:1 Überstruktur der Metallkationen auf dem Oktaederplatz vorhanden ist. Leitfähigkeitsmessungen ergaben, daß Li_2FeCl_4 ein guter Li-Ionenleiter ist [6–9]. Kanno et al. [9] fanden, daß man aus der Hochtemperaturform von Li_2FeCl_4 mit Spinellstruktur durch Tempern bei 100 °C eine Raumtemperaturform erhält, bei der das Spinellgitter orthorhombisch verzerrt ist, und bei der eine 1:1 Ordnung der Li^+ und Fe^{2+} -Ionen auf den Oktaederplätzen vorhanden ist. Die Strukturdaten ergaben jedoch eine teilweise Unordnung der Li- und Fe(II)-Ionen; jeder Platz ist auch mit 12% der anderen Ionensorte besetzt.

Informationen über die Struktur erhält man auch mit der ^{57}Fe -Mössbauer-Spektroskopie. Außerdem kann damit festgestellt werden, ob ausschließlich Fe(II) oder wie in [5] vermutet, auch ein kleiner Anteil Fe(III) vorhanden ist.

2. Experimentelles

Die Darstellung des Li_2FeCl_4 cub. erfolgte durch Aufschmelzen von LiCl und FeCl_2 (Molverhältnis

* Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12,

Reprint requests to Prof. Dr. H. D. Lutz, Fachbereich 8, Anorganische Chemie, Universität – Gesamthochschule, D-5900 Siegen.

2:1) und langsames Abkühlen auf Raumtemperatur (Einzelheiten s. [5, 6]). Die orthorhombische Form [9] wurde durch 8wöchiges Tempern bei 100 °C erhalten. Wegen der Feuchtigkeitsempfindlichkeit befand sich die Substanz während der Messung des Mössbauer-Spektrums in einem abgedichteten Probenröhrchen. Die Aufzeichnung des Absorptionsspektrums und des Geschwindigkeitsspektrums erfolgte in je 1024 Kanälen. Nähere Einzelheiten zur Meßtechnik und rechnerischen Auswertung sind in [10] angegeben.

3. Ergebnisse

Das Raumtemperatur-Mössbauer-Spektrum der Hochtemperaturmodifikation von Li_2FeCl_4 mit Spinellstruktur (Abb. 1A) wurde durch 5 Dubletts fast gleicher Isomerieverschiebungen δ , aber unterschiedlicher Quadrupolaufspaltungen Δ angepaßt (Tabelle 1). Die mittlere Isomerieverschiebung $\delta = 1,07 \text{ mm s}^{-1}$ zeigt, daß alle Dubletts von Fe(II) herrühren. Die symmetrische Form des Spektrums stimmt damit überein, daß alle Eisenionen nur einen kristallographischen Platz besetzen. Die ungeordnete Verteilung der oktaedrisch koordinierten Kationen hat eine unterschiedliche Besetzung der 6 nächsten Oktaederplätze der Fe(II)-Ionen mit Li- und Fe(II)-Ionen zur Folge; dies führt zu unterschiedlichen Feldgradienten und Quadrupolaufspaltungen. Eine Zuordnung der verschiedenen Dubletts zu bestimmten Umgebungen ist nicht gelungen. Wäre Fe(II) tetraedrisch koordi-

0932-0784 / 89 / 0800-0756 \$ 01.30/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

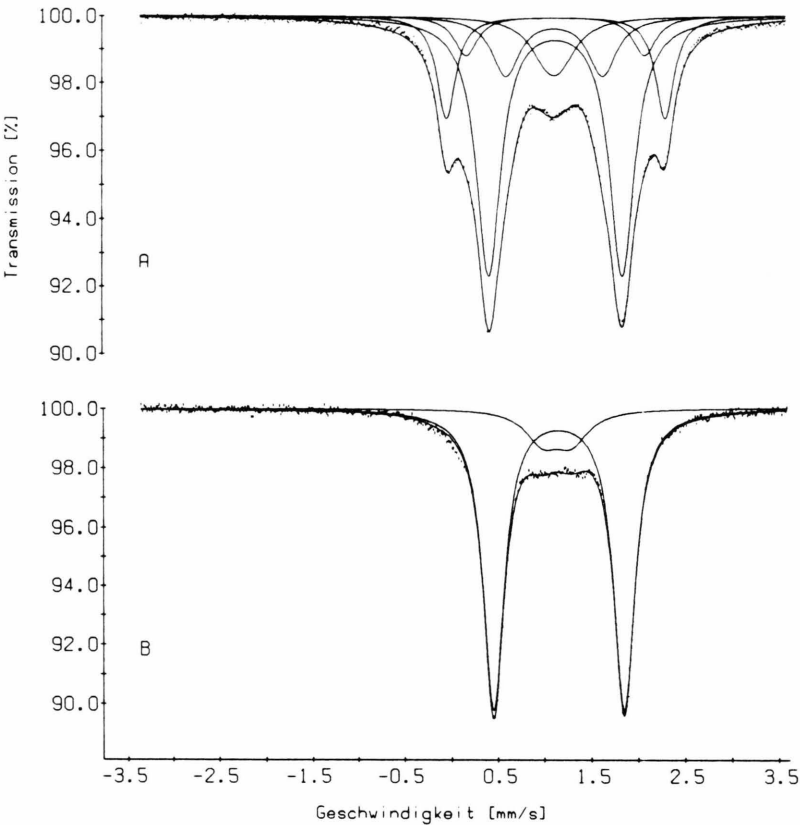


Abb. 1. Raumtemperatur-Mößbauer-Spektren von Li_2FeCl_4 . A) Hochtemperaturmodifikation (Spinelltyp). B) Rhombische Raumtemperaturmodifikation.

niert, sollte nur eine Mößbauer-Absorption ohne Quadrupolaufspaltung auftreten.

Das Mößbauer-Spektrum der Raumtemperaturmodifikation von Li_2FeCl_4 (Abb. 1 B, Tab. 2) besteht aus 2 Dubletts fast gleicher Isomerieverschiebung. Die Hauptabsorption mit einem Flächenanteil von 86% hat die für Fe(II) erwartete große Quadrupolaufspaltung von $\Delta = 1,40 \text{ mm s}^{-1}$, für das zweite Dublett wird nur die Quadrupolaufspaltung $\Delta = 0,31 \text{ mm s}^{-1}$ gefunden. Bei einer 1 : 1 Ordnung auf dem Oktaederplatz ist nur eine Absorption zu erwarten. Übereinstimmend mit der Strukturuntersuchung von Kanno *et al.* [9] kann aus dem Mößbauer-Spektrum gefolgert werden, daß es zwei Eisenspezies gibt und die 1 : 1 Ordnung nicht vollständig ausgebildet ist. Nicht verständlich ist jedoch die geringe Quadrupolaufspaltung von ungeordneten Fe(II)-Ionen, die nach Kanno *et al.* [9] auf den oktaedrisch koordinierten Lithiumplätzen verteilt sind. Das bei 77 K aufgenommene Spektrum des Li_2FeCl_4 o-rh (Tab. 2) zeigt außer der Erhöhung der Isomerieverschiebungen und Quadrupolaufspaltungen keine Veränderungen.

Tab. 1. Raumtemperatur-Mößbauer-Parameter der Hochtemperaturmodifikation von Li_2FeCl_4 mit Spinellstruktur.

δ mm s^{-1}	Δ mm s^{-1}	Γ mm s^{-1}	FA %
1,08	2,25	0,23	16
1,07	1,84	0,29	8
1,07	1,38	0,31	53
1,06	1,00	0,35	14
1,06	0,14	0,43	9

δ Isomerieverschiebung (relativ zu Fe), Δ Quadrupolaufspaltung, Γ Halbwertsbreite, FA relativer Flächenanteil.

Tab. 2. Mößbauer-Parameter der rhombischen Raumtemperaturmodifikation von Li_2FeCl_4 .

T K	δ mm s^{-1}	Δ mm s^{-1}	Γ mm s^{-1}	FA %
298	1,15	1,40	0,27	86
	1,13	0,31	0,44	14
77	1,27	2,00	0,33	87
	1,26	0,44	0,43	13

Von Guillot, Fatséas und Palvadeau wurden Mößbauer-Daten von Li_2FeCl_4 veröffentlicht [11]. Das Raumtemperaturspektrum des Li_2FeCl_4 cub. wurde durch 3 Fe(II)-Dubletts angepaßt. Es ist möglich, daß die unterschiedlichen Mößbauer-Parameter (sowie das Mißlingen der Zuordnung der Dubletts zu bestimmten Umgebungen, s. oben) dadurch zustandekommen, daß keine statistische Verteilung der Lithium-

und Eisenionen auf den Oktaederplätzen vorliegt, sondern präparationsbedingt unterschiedliche Nahordnungseffekte vorhanden sind. Das beim Erwärmen der Hochtemperaturform bei 378 K aufgenommene Spektrum stimmt qualitativ mit dem von uns gemessenen Spektrum der Raumtemperaturmodifikation von Li_2FeCl_4 überein. Mößbauer-Parameter sind aber nicht angegeben.

- [1] P. Andersen, *Acta Crystallogr.* **7**, 660 (1954).
- [2] H. J. Berthold u. H. J. Spiegl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **391**, 193 (1972).
- [3] R. S. Umyarova, V. S. Urusov, K. I. Tobelko u. A. B. Slutskii, *Zh. Fiz. Khim.* **48**, 2141 (1974).
- [4] C. J. J. van Loon u. J. de Jong, *Acta Crystallogr.* **B 31**, 2549 (1975).
- [5] H. D. Lutz, W. Schmidt u. H. Haeuseler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **453**, 121 (1979).
- [6] H. D. Lutz, W. Schmidt u. H. Haeuseler, *J. Phys. Chem. Solids* **42**, 287 (1981).
- [7] J. Cerisier, C. Guillot, P. Palvadeau u. M. Spiesser, *Mat. Res. Bull.* **21**, 575 (1986).
- [8] R. Kanno, Y. Takeda, K. Takada u. O. Yamamoto, *Solid State Ionics* **9 & 10**, 153 (1983).
- [9] R. Kanno, Y. Takeda, A. Takahashi, O. Yamamoto, R. Suyama u. S. Kume, *J. Solid State Chem.* **72**, 363 (1988).
- [10] E. Riedel, T. Dützmann u. N. Pfeil, *Z. Naturforsch.* **35b**, 1257 (1980).
- [11] C. Guillot, G. A. Fatséas u. P. Palvadeau, *Mat. Res. Bull.* **21**, 673 (1986).