

Boja oksida elemenata d-bloka

Šimić, Danijela

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:095642>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-17**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Danijela Šimić

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

BOJA OKSIDA ELEMENATA D-BLOKA

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju

Mentor rada: prof. dr. sc. Marina Cindrić

Zagreb, 2023.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

30. svibnja 2023.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

14. srpnja 2023.

Mentor rada: prof. dr. sc. Marina Cindrić

Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK.....	VI
§ 1. UVOD	1
§ 2. GEOMETRIJA	3
2.1. Porijeklo boje	3
2.2. Simetrično ligandno polje	4
2.3. Asimetrično ligandno polje	6
§ 3. STRUKTURA <i>SPIROFITA</i>	8
3.1. Koordinacija kationa	8
3.2. Sastav <i>spirofita</i>	9
3.3. Strukturna topologija	10
§ 4. OBOJENI OKSIDI: $Zn_2Te_3O_8$ i $LiMgBO_3$	11
4.1. Zamjena kationa u <i>spirofitu</i> , $Zn_2Te_3O_8$	11
4.2. Zamjena kationa u $LiMgBO_3$	14
§ 5. LITERATURNI IZVORI.....	XIX

§ Sažetak

Složeni oksidi pravilne geometrije poput oktaedarske ili tetraedarske dobro su proučeni, no dopiranje takvih spojeva nekim kationima metala elemenata d-bloka dovodi do promjena u strukturi te se geometrija djelomično mijenja. Male promjene u geometriji dovode do značajnih promjena u energiji ligandnog polja, pa time i apsorpcijskog spektra zbog čega novonastali oksidi primaju boju određenu metalnim kationom koji je ugrađen u kristalnu rešetku tvari, npr. mineral korund je bijele boje, no ugradnjom kroma(III) oktaedarska se geometrija deformira te nastaje dragi kamen *rubin* karakteristične crvene boje s plavim odsjajem.¹ Oksidi nepravilne geometrije poput $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$,² LiMgBO_3 ,³ YInO_3 ,⁴ $\text{R}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ ⁵ postaju sve češće predmetom istraživanja zbog primjene u keramičkim pigmentima kao i drugim potencijalnim primjenama. Navedeni materijali različito su obojeni ovisno o ugrađenom ionu i o njegovu udjelu što prikazuju pripadni apsorpcijski spektri.

§ 1. UVOD

Prijelazni metali čine veliku skupinu periodnog sustava elemenata te se pojavljuju u tri serije. U prvoj se seriji 3d-orbitale postupno popunjuju od skandija ($[\text{Ar}]3d^14s^2$) prema bakru ($[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$), a u drugoj i trećoj seriji je sličan trend popunjavanja 4d-, odnosno 5d-orbitala. Prva se serija prijelaznih metala po svojim svojstvima poprilično razlikuje od druge i treće prijelazne serije, npr. po elektronskoj konfiguraciji, standardnoj entalpiji atomizacije (koja se očituje u povećanom udjelu metal-metal veze za elemente druge i treće prijelazne serije), temperaturi tališta, vrelišta, itd. U prvoj prijelaznoj seriji odstupanja od uobičajenog popunjavanja elektronske konfiguracije dolazi kod kroma (elementa 6. skupine) i bakra (elementa 11. skupine), a koja su očekivana zbog veće stabilizacije polupopunjene i popunjene d-orbitale. Kod druge i treće prijelazne serije odstupanja se češće pojavljuju zbog drugih izraženih efekata (veća jezgra, veći broj elektrona, elektrostatske interakcije). Oksidi elemenata d-bloka u kojima kation sadrži nepopunjenu d- ili f-ljusku, su vrsta spojeva koja je vrlo rasprostranjena i nalazi primjenu u različitim područjima zbog boje, magnetskih i električnih svojstava.

Priroda veze kod ovih oksida može varirati od potpuno ionske (npr. NiO) do kovalentne (npr. OsO₄) te do prisutnih metal-metal veza u nekim oksidima kao što su TiO i NbO. Kristalne strukture ovih oksida mogu biti vrlo simetrične, poput kubične ili heksagonske, a mogu imati niži stupanj simetrije, npr. triklinski sustav. Jednostavni binarni oksidi formule MO najčešće kristaliziraju po tipu NaCl rešetke, a oni formule MO₂ po tipu fluorita, rutila, deformiranog rutila. Složeniji oksidi mogu kristalizirati po tipu korunda (M₂O₃), perovskita (CaM₃O₈), spinela (M^{II}M^{III}₂O₄). Jedno od najupečatljivijih svojstava ovih oksida je prisutnost većih odstupanja od stehiometrije, npr. dio bakrovih(I) iona u Cu₂O može se oksidirati željezovim(III) ionima iz Fe₂O₃, pa će bakrov(I) oksid biti metal-deficijentan (Cu_{2-x}O), dok će željezov(III) oksid biti obogaćen metalom (Fe_{2+x}O₃). Odstupanja od stehiometrije u oksidima alkalijskih i zemnoalkalijskih metala mnogo su manja; za MgO udio odstupanja iznosi manje od 10⁻⁴ % čak i pri vrlo visokim temperaturama, za razliku od titanijeva(IV) oksida koji može sadržati 1 % šupljina kisika i intersticijski titanij.⁴

Prijenos naboja u oksidima prijelaznih metala vrlo je složen proces, čak i ako se u obzir uzmu binarni oksidi. Neki od oksida su izolatori (npr. NiO, TiO₂), poluvodiči (npr. CuO, ZnO), vodiči

slični metalima (npr. CrO_2 , MoO_2) i spojevi koji pokazuju prijelaz između poluvodiča i metala (npr. V_2O_3 , NbO_2). Što se tiče električne vodljivosti, najbolje su proučeni oksidi TiO_2 i NiO . Energijska razlika između kisikove popunjene valentne 2p-vrpce i titanijeve prazne vodljive 3d-vrpce iznosi oko 3 eV te je vodljivost slična silicijevoj, no ako su prisutne nečistoće, dolazi do značajnijih promjena. Ako je prisutan intersticijski titanij, takav titanij postaje trostruki donator, a energije ionizacije otprilike iznose 0,01, 0,03 i 0,2 eV pa se zbog poluvodičke naravi reducirani titanijev oksid često koristi u tekstilnoj industriji. Što se tiče NiO , situacija je složenija zbog popunjenije 3d-orbitale nikla(II), zbog koje bi se za NiO očekivala vodljivost slična onoj koju imaju metali, ali razlog tomu što je NiO izolator je vrlo uska 3d-vrpca.⁴

Zanimljivo je svojstvo oksida prijelaznih metala magnetičnost zbog nepopunjenih orbitala. Kod antiferomagnetičnih spojeva poput MnO , FeO , i NiO , magnetski momenti pri 0 K su antiparalelni, a iznad kritične temperature postaju paralelni dok navedeni spojevi postaju paramagnetični. Feriti koji imaju strukturu spinela poput FeFe_2O_4 , MnFe_2O_4 i NiFe_2O_4 , sadrže antiparalelne magnetske momente između metalnih iona tetraedarski i oktaedarski koordiniranih kisikom. Budući da je tendencija iona da poprime tetraedarsku, tj. oktaedarsku koordinaciju različita, magnetska svojstva opisuju se kao nekompenzirani antiferomagnetizam, odnosno feromagnetizam. Ovi se feriti često upotrebljavaju zbog kombinacije feromagnetizma s električnom vodljivošću koja je nekoliko redova veličine manja od one za feromagnetske metale.⁴

Boja kao upečatljivo svojstvo oksida prijelaznih metala (i elemenata d-bloka) odgovorna je za upotrebu ovih oksida u obojenoj keramici i staklu, u pigmentima, za izradu nakita i sl. Budući da je metalni kation okružen anionima (ligandima), energija ligandnog polja određuje apsorpcijski spektar, odnosno definira boju oksida. Najvažnija uloga ovih oksida je u obojenoj keramici, kao što je već rečeno, te se TiO_2 koristi za smeđe i žute boje, V_2O_5 za smeđe, žute i zelene, MnO_2 za smeđe i ljubičaste boje, a CoO kao poznato kobaltno plavo.⁴ Oksidi prijelaznih metala nisu samo binarni već postoje i složenije vrste koje se zbog svojih svojstava i primjene sve više istražuju. U ovome se radu opisuju oksidi koji kristaliziraju po tipu *spirofita*, $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$, i LiMgBO_3 te oksidi koji nastaju zamjenom kationa, kationima metala d-bloka.

§ 2. GEOMETRIJA

2.1. Porijeklo boje

Boja je vrlo upečatljivo fizikalno svojstvo metala, minerala, plinova i pojava (duga, Rayleighovo raspršenje), a koja može biti posljedica 15 različitih razloga. Najbitniji su razlozi za obojenost kompleksnih vrsta prijenos naboja (eng. *charge transfer*, CT) i utjecaj ligandnog polja na središnji prijelazni metal. Za pobudu elektrona dijela anorganskih spojeva potrebna je velika energija pa dolazi do apsorpcije u ultraljubičastom području elektromagnetskog spektra te takvi spojevi nisu obojeni. Za pobudu nesparenih elektrona elemenata iz d- ili f-orbitala potrebna je manja energija stoga se apsorpcija elektromagnetskog zračenja događa u vidljivom dijelu spektra što rezultira obojenošću mnogih spojeva.¹

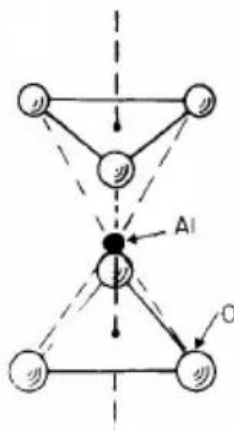
Mnogo je spojeva u kojima ne dolazi do prijelaza elektrona iz nižih u viša stanja, ali su ipak obojeni, primjerice kalijev permanganat ili vanadijev(V) oksid u kojima kisik donira svoje elektronske parove u prazne orbitale mangana(VII), odnosno vanadija(V). Takav prijenos naboja izaziva velik intenzitet apsorpcije, tj. vrijednost molarnog apsorpcijskog koeficijenta ϵ_{\max} reda je veličine 10^3 - 10^4 dm³ mol⁻¹ cm⁻¹, dok je za npr. Mn(II) koji u otopini postoji kao $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ $\epsilon_{\max} < 1$ dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ pa su vodene otopine mangana(II) najčešće bezbojne ili blijedoružičaste.⁶ Kao objašnjenje opaženog svojstva pomažu spinska pravila: ne smije doći do promjene multipliciteta prilikom pobude elektrona. Pet valentnih elektrona u d-orbitalama heksaakvamangana(II) razmješteno je u oktaedarskom kristalnom polju tako da su svi elektroni nespareni jer se radi o visokospinskom kompleksu ($t_{2g}^3 e_g^2$). Spinski multiplicitet elektrona računa se tako da se ukupni broj nesparenih elektrona podijeli s 2 te za osnovno stanje iznosi $\frac{5}{2}$, no ako dođe do pobude jednog elektrona iz t_{2g} u e_g razinu, dolazi do sparivanja elektrona i smanjivanja spinskog multipliciteta elektrona na $\frac{3}{2}$.

Prijenos naboja u slučaju kalijeva permanganata događa se s liganda na metal, ali može se događati i s metala na ligand. Takvi prijelazi događaju se u kompleksima metalnih iona koji imaju popunjene ili gotovo popunjene t_{2g} orbitale s ligandima čije prazne orbitale imaju malu energiju, a preciznije radi se o praznim π^* orbitalama u kompleksima koji sadrže ligande poput CO, CN⁻, NO, piridina, bupiridina, ili 1,10-fenantrolina. Osim spinskih pravila za elektronske

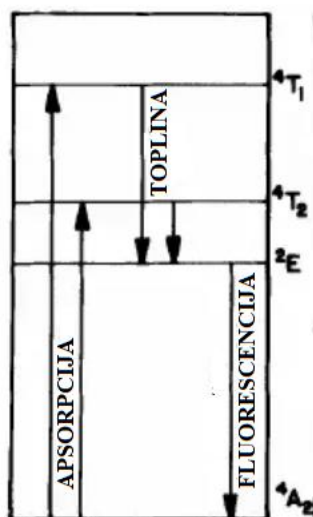
prijelaze važno je i Laporteovo pravilo koje govori da su u centrosimetričnim sustavima zabranjeni prijelazi između istih orbitala (s-s, p-p i sl.). Iako je kod nekih centrosimetričnih kompleksa zabranjen elektronski prijelaz između d-d orbitala, pojavljuje se slaba apsorpcija ($\epsilon \cong 5-100 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) kao posljedica postojanja mehanizma *vibronske sprege*. Prilikom molekularnih vibracija (10^{-13} s) dolazi do privremenog gubitka simetrije te do miješanja p- i d-orbitala zbog čega se elektronski prijelaz (10^{-18} s) događa između d-orbitale i orbitale s miješanim pd-karakterom. Laporteovo se pravilo obično ne primjenjuje na komplekse koji ne sadrže centar inverzije, no neki tetraedarski (npr. NiCl_4^{2-}) ili trigonsko-bipiramidalni kompleksi pokazuju apsorpcije d-d ($\epsilon \cong 100-200 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) snažnije od oktaedarskih koje su znatno slabije od onih dopuštenih prema Laporteovu pravilu.⁷

2.2. Simetrično ligandno polje

Poznat je velik broj kompleksnih spojeva koji su pravilne geometrije, odnosno metalni se centar nalazi u simetričnom ligandnom polju poput oktaedarskog, tetraedarskog ili kvadratnog. Oktaedarska koordinacija prisutna je kod kompleksa u kojima je metalni centar okružen sa šest molekula liganda, a svaka je veza pod kutom od 90° . U α -aluminijevom oksidu (korund), aluminijev se kation nalazi u središtu blago iskrivljenog oktaedra kao što je prikazano na slici 1. Budući da su svi elektroni spareni, nema apsorpcije svjetla u vidljivom dijelu spektra te je spoj bijele boje. Kada se svaki stoti kation aluminijski zamijeni s Cr^{3+} koji ima tri 3d-elektrona, i koji se mogu pobuditi na višu energijsku razinu (razine e_g), dolazi do apsorpcije svjetla, što dragom kamenu daje karakterističnu crvenu boju s plavkastim odsjajem. Apsorbirane su ljubičasta i žuto-zelena svjetlost što je prikazano strelicama prema gore na slici 2. Prilikom relaksacije dolazi do oslobađanja topline (do razine 2E), a potpunim povratkom u osnovno stanje događa se fluorescencija crvene boje *rubina*.¹



Slika 1. Koordinacija aluminija u mineralu korundu, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, preuzeto iz ref. 1.



Slika 2. Energijski prikaz Cr^{3+} u blago iskrivljenom oktaedarskom ligandnom polju u kristalu *rubina* ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$), preuzeto i prilagođeno iz ref. 1.

U slučaju minerala berilijeva alumosilikata, kemijske formula $\text{Be}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_6$, poznatog pod nazivom *beril* u odsutnosti kroma, odnosno *smaragd* kada je prisutan krom. Koordinacija oko aluminija također je blago iskrivljena oktaedarska, a razlika između energije cijepanja ligandnog polja mala je u odnosu na *rubin* ($\Delta E_{\text{okt}} = 0,17 \text{ eV}$). Iako je ta energijska razlika relativno mala, promjena u apsorpcijskim vrpama prilikom pobude elektrona je značajna te se stoga boja mijenja iz crvene boje *rubina* u zelenu boju *smaragda*. Dragi kamen *aleksandrit* primjer je kristala u kojemu se boja može mijenjati od crvene boje *rubina* do zelene boje

smaragda induciranjem manje promjene energije ligandnog polja. U kristalu *aleksandritu* obasjanom dnevnim svjetlom, koje je obogaćeno plavom svjetlosti, ili fluorescentnom lampom, opaža se plavo-zelena boja što podsjeća na boju *smaragda*, dok je pod crvenom svjetlosti užarene lampe uočljiva tamnocrvena boja koja nalikuje na boju *rubina*. Kada se više kationa aluminija zamijeni kromovim(III) ionima, crvena se boja *rubina* mijenja od sive do tamnozeleno boje zbog smanjenja energije ligandnog polja.¹ Čisti je kromov(III) oksid tamnozeleno boje. Kod termokromizma⁸ postoji ravnoteža između crvene i zelene boje. Uslijed termičke ekspanzije kristalne rešetke, atomi se udaljavaju jedni od drugih, a jakost ligandnog polja se smanjuje i dolazi do promjene iz crvene u zelenu boju. Suprotan proces, pretvorba uzorka zelene boje u crvenu pod djelovanjem tlaka naziva se tribokromizam (eng. *piezochromism*).⁸

2.3. Asimetrično ligandno polje

Boja kompleksnih spojeva prijelaznih metala nižeg stupnja simetrije manje je istražena od onih u kojima je koordinacija pravilna. Ugradnja kationa prijelaznih metala u kristalnu rešetku oksida dovodi do izrazite obojenosti materijala. Ugradnjom mangana(III), odnosno željeza(III) u kristalnu rešetku spojeva poput YInO_3 , u kojima je središnji metalni kation okružen s pet atoma kisika, dolazi do pojave intenzivno plave, odnosno narančaste boje. Od posebne je važnosti materijal $\text{YIn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ koji je obilježen kao prvo novo anorgansko plavo, sintetiziran nakon više od dva stoljeća od otkrića prvog plavog anorganskog pigmenta, te se pigmenti YInMn smatraju novim standardom za plavu boju. Vrlo visoka refleksija ovih materijala u području NIR-a omogućuje da se koriste kao pigmenti u premazima za uštedu energije, no za razliku od ostalih starijih plavih pigmenata, kod YInMn javljaju se poteškoće s trajanjem i izdržljivošću te s odlaganjem u okolišu.⁹ Intenzivna plava boja materijala $\text{YIn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ proizlazi iz dopuštenog d-d prijelaza elektrona (mehanizam *vibronske sprege*) u nepopunjenu d_{z^2} -orbitalu mangana,¹⁰ a geometrija jedinica MnO_5 je trigonsko-bipiramidalna.

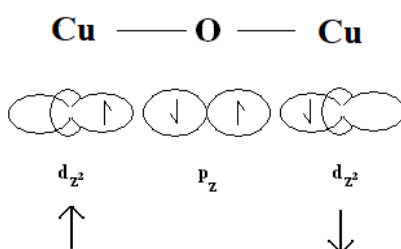
Ugradnjom Co(II) u kristalnu rešetku spoja ZnMoO_4 u kojemu je geometrija oko prijelaznog metalnog centra iskrivljena trigonska bipiramida (CoO_5) i oktaedarska (CoO_6) dolazi do izražaja nijansa plave boje. U takvim je spojevima Mo^{6+} smješten u nepravilnim tetraedarskim

šupljinama. Nastanak jedinica MoO_4 i polarizabilni Zn^{2+} te jako deformirano nestehiometrijsko mjesto djelomično zauzeto Co(II) ionima dovodi do stabilizacije prvoga plavog pigmenta bez Co(II) u tetraedarskoj koordinaciji.¹¹

Kvadratno-piramidalna geometrija nađena je oko Cu(II) ugrađenog u kristalnu rešetku spojeva tipa $\text{R}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ ili R_2BaCuO_5 (R = metal rijetkih zemalja) te se ovi materijali odlikuju intenzivno plavom bojom (za spojeve $\text{R}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ ako je R = Tb-Lu, Y ili Sc) i zelenom bojom (za spojeve R_2BaCuO_5 ako je R = Sm-Gd, Dy-Lu ili Y) zbog koje su upotrebljivi kao pigmenti.¹² Ovi materijali, nepravilne geometrije, nalaze vrlo korisnu primjenu u razvoju visokotemperaturnih supravodiča¹³ (eng. *high-Tc superconductors*, HTS). Spojevi tipa $\text{R}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ građeni su od kvadratno-piramidalnih jedinki CuO_5 udruženih preko zajedničkih vrhova dimera Cu_2O_8 što dovodi do nastajanja cik-cak lanaca duž x osi. Lanci se povezuju preko atoma kisika stvarajući ravnine (međusobno udaljene 6,5 Å). Ioni metala rijetkih zemalja smješteni su u dva neekvivalentna oktaedra koji se povezuju oblikujući trodimenzionalnu mrežu.⁵

Zelena obojeni materijali R_2BaCuO_5 u supravodljivoj keramici sadrže izolirane Cu^{2+} ione međusobno povezane preko atoma kisika. Takva povezanost motiva Cu-O-Cu ili Cu-O-O-Cu dominira u ovim spojevima te ovisi o veličini R^{3+} ,⁵ a naziva se *superizmjenom* (eng. *superexchange*) ili Kramer-Andersonovom superizmjenom,¹⁴ koja označava antiferomagnetsku spregu između dvaju bliskih kationa povezanih preko nemagnetičnog aniona (slika 3).

Materijal koji je u posljednje vrijeme dobio na važnosti zbog upotrebe kao pigment jest $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$, koji kristalizira po tipu *spirofita*, a u kojima su Zn(II) i Te(IV) u središtu nepravilnih poliedara.



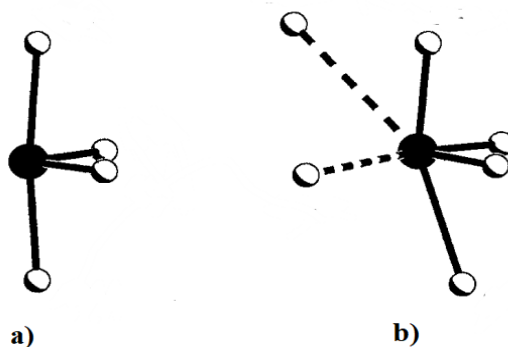
Slika 3. *Superizmjena*¹⁴ elektrona u Cu-O-Cu.

§ 3. STRUKTURA *SPIROFITA*

Spirofit je vrsta kristalnih spojeva opće formule $A_{2-x}M_xTe_3O_8$. Mineral *spirofit*, idealne formule $Mn_2Te_3O_8$, u prirodi se pojavljuje kao crvena ili ljubičasta nestabilna tvar. Udio cinka razlikuje se od uzorka do uzorka, a u jednom je uzorku pronađen velik udio cinka: $Mn_{1,26}Zn_{0,72}Ca_{0,02}Te_{3,01}O_8$.¹⁵ Sličnosti kristalne strukture sintetičkog $Zn_2Te_3O_8$ i *spirofita*² ukazuju na to da su ta dva spoja izostrukturna, no zbog steričkih smetnji, *spirofiti* često pokazuju niži stupanj simetrije od $Zn_2Te_3O_8$.¹⁵

3.1. Koordinacija kationa

U *spirofitu*, mangan je okružen sa šest atoma kisika te se radi o oktaedarskoj koordinaciji, a duljine veza Mn-O variraju od 2,09 do 2,40 Å. Za razliku od mangana, okruženje oko dvaju atoma telurija, Te(1) i Te(2), se razlikuje. Atom Te(1) koordiniran je četirima atomima kisika na udaljenostima između 1,87 i 2,39 Å, tako da leže na jednoj strani kationa, dok se dva atoma kisika nalaze na 2,83 i 3,13 Å od kationa, na suprotnoj strani od prvih četiri aniona (slika 4.b).² Atom Te(2) koordiniran je atomima kisika na udaljenostima između 1,86 i 2,10 Å, također ležeći na jednoj strani kationa (slika 4.a), s dvama anionima na udaljenosti 3,83 Å na drugoj strani kationa. Ovaj je tip jednostrane koordinacije uobičajen za Te^{4+} što rezultira stereokemijski aktivnim neveznim elektronskim parom.¹⁶



Slika 4. Koordinacija atoma telurija u *spirofitu*, Te – crno, O – bijelo, duge veze Te-O prikazane su isprekidanim linijama. Preuzeto i prilagođeno iz ref. 2.

3.2. Sastav *spirofita*

1963. godine određena je struktura *spirofita*, $Mn_{1,26}Zn_{0,72}Ca_{0,02}Te_{3,01}O_8$,¹⁵ u kojoj udio cinka iznosi 0,72. Izazov znanstvenicima bio je potvrditi strukturu *spirofita* u mineral koji ne sadrži cink. Uzorak kristala određen je na temelju podataka elektronskim mikroskopije i rezultati određivanja strukture prikazani su u sljedećoj tablici, zajedno s ukupnom formulom s osam atoma kisika. Ovom je analizom potvrđeno da je udio cinka u uzorku kristala *spirofita* zaista neznan (0,091 Zn : 1,840 Mn).²

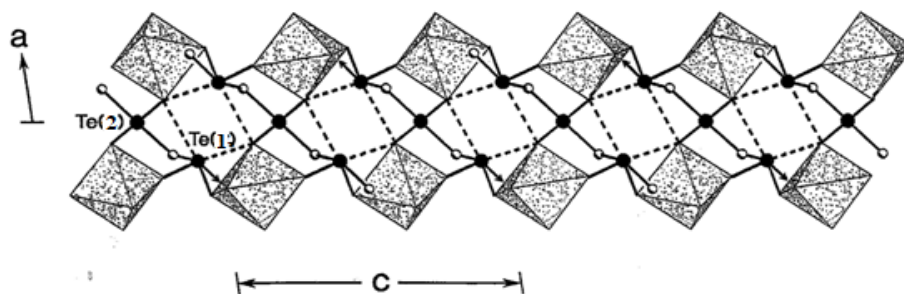
Tablica 1. Kemijska građa i formulska jedinka *spirofita* identificirana na temelju podataka dobivenih elektronskom mikroskopijom (eng. *Electron Microprobe Analysis*, EMPA). Al, Cd, Co, Bi, S, Cl nisu detektirani.

spoj	EMPA(wt %)*	σ	element	EMPA
TeO ₂	75,62	0,32	Te	2,992
MnO	20,67	0,27	Mn	1,840
ZnO	1,18	0,16	Zn	0,091
MgO	0,38	0,02	Mg	0,059
FeO	0,03	0,03	Fe	0,003
CaO	0,18	0,08	Ca	0,020
PbO	0,17	0,21	Pb	0,004
ukupno	98,20		Σ	2,017

*temeljeno na srednoj vrijednosti 10 analiza²

3.3. Strukturna topologija

Oktaedarske jedinice MnO_6 međusobno su povezane u dimerne jedinice Mn_2O_{10} čijim povezivanjem nastaje lanac oktaedara Mn_2O_8 koji leže u ravnini. Takav se način povezivanja dimernih jedinica ($\text{Mn}_2^{2+}\text{O}_8$) nalazi i u strukturi *nisonita*,^{17,18} minerala formule $[\text{CuMg}(\text{PO}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Između lanaca oktaedara smješteni su Te(1) i Te(2) različito koordinirani kisikovim atomima. Te(1) leži u ravnini oktaedara i tvori četiri jake veze Te-O i jednu slabu koja predstavlja vezu sa susjednim lancem oktaedara Mn_2O_8 . Za razliku od Te(1), Te(2) premošćuje susjedne lance oktaedara Mn_2O_8 i nalazi se u središtu dviju ravnina koje tvore iste lance oktaedara. Na slici 5. može se uočiti motiv ljestvi koje stvara ovakav razmještaj jedinica TeO_n . Prazan prostor između ravnina oktaedara i ljestvi tvori tunel presjeka $3,2 \times 5,5$ Å. Nevezni elektronski par telurija prostire se tunelom što je zapravo razlog zašto ovakvi kanali ne sadrže molekule vode tipične za strukture tipa zeolita.²



Slika 5. Povezivanje poliedara TeO_4 i TeO_6 u ljestvi duž ravnine (001). Te – crno, O – bijelo.

Preuzeto i prilagođeno iz ref. 2.

§ 4. OBOJENI OKSIDI: Zn₂Te₃O₈ i LiMgBO₃

4.1. Zamjena kationa u *spirofitu*, Zn₂Te₃O₈

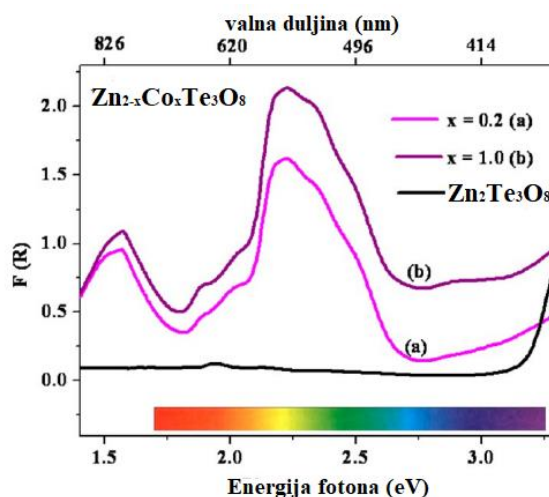
Kako bi se istražio utjecaj elemenata d-bloka na boju spoja Zn₂Te₃O₈, dio cinkovih iona zamijenjen je ionima metala poput nikla, bakra, kobalta ili mangana. Nastala supstancija formule Zn_{2-x}M_xTe₃O₈ izostrukturna je *spirofitu* što potvrđuje analiza PXR¹² (dimeri M₂O₈ koji dijele vrhove, nepravilna koordinacija Te(IV)). Kada je ion cinka supstituiran manganovim, uzorak poprima svijetlobež boju dok su u slučaju zamjene cinkova iona bakrovim(II), kobaltovim(II) i niklovim(II) ionima nastale supstancije poprimile intenzivnije boje.

U svakome je ispitanom spoju Zn_{2-x}M_xTe₃O₈ oktaedarska jedinica Zn/MO₆ nepravilna,¹² a sastoji se od pet jednako dugih veza i jedne vrlo duge veze Zn/M – O. Nepravilnost veze u oktaedarskoj geometriji definirana je distorzijskim parametrom Δ koji je približno jednak ili se malo povećava kada je u strukturu Zn₂Te₃O₈ ugrađen neki od metala Cu, Ni ili Co umjesto Zn u odnosu na domaćinski Zn₂Te₃O₈. Distorzijski parametar definira se kao $\Delta = \frac{10^3}{N \Sigma \left[\frac{r - \langle r \rangle}{\langle r \rangle} \right]^2}$, gdje

je N broj veza Zn/M – O. Kako bi se u potpunosti moglo zaključiti radi li se o nepravilnom oktaedru ili trigonskoj bipiramidi u ovoj vrsti spojeva, potrebno je primijeniti model BVS (eng. *Bond Valence Sum*) koji povezuje podatke o duljinama veza oko metalnog centra s njegovim oksidacijskim stanjem. Kada se u obzir uzme samo pet kraćih veza Zn/M – O, oksidacijsko stanje metala za Zn_{2-x}M_xTe₃O₈ prema podacima BVS-a iznosi 1,80-1,85, pri čemu tada duga veza Zn/M – O vrlo malo pridonosi valenciji metala. No, ako se uzme u obzir i šesta dulja veza zajedno s ostalih pet, valencija je metala bliža očekivanoj vrijednosti (dva) pa se može zaključiti da koordinacija metala u ovoj vrsti spojeva više teži oktaedarskoj (jako nepravilnoj) nego trigonsko-bipiramidalnoj geometriji.¹²

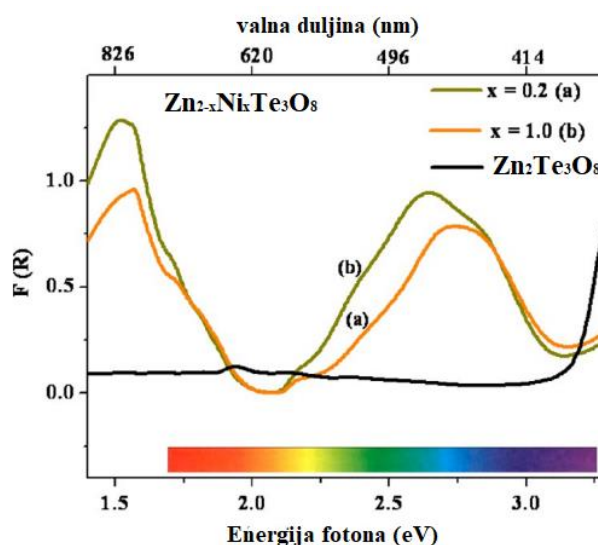
4.1.1. Boja i optička svojstva $Zn_{2-x}M_xTe_3O_8$ ($M = Co, Cu, Ni$)

Složeni oksidi tipa $Zn_{2-x}Co_xTe_3O_8$ intenzivno su ljubičaste boje, $Zn_{2-x}Cu_xTe_3O_8$ zelene, a $Zn_{2-x}Ni_xTe_3O_8$ jarke žute boje, te svaki od navedenih spojeva poprima različite nijanse ovisno o masenom udjelu metala ugrađenog u kristalnu rešetku. Apsorpcijski spektar $Zn_{2-x}Co_xTe_3O_8$ ¹² u području vidljive svjetlosti prikazan je na slici 6. na kojem su vidljiva dva široka apsorpcijska maksimuma pri 1,60 i 2,25 eV, odnosno na valnim duljinama od 776 i 552 nm. Uobičajeni pravilni oktaedar CoO_6 ima apsorpciju u području NIR oko 1 eV zbog prijelaza ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ i široku vrpce između 2 i 3 eV s maksimumom pri oko 2,5 eV što odgovara prijelazima ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ i ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$.¹⁹ Za razliku od oktaedra, CoO_5 , trigonsko-bipiramidalni kromofor, pokazuje tri apsorpcijske vrpce pri 1,35, 2,0 i 2,5 eV u vidljivome dijelu spektra.²⁰ Poznavajući apsorpcijski profil $Zn_{2-x}Co_xTe_3O_8$ (slika 6.), očito je da metalni centar u tome spoju nije niti oktaedarske ni trigonsko-bipiramidalne geometrije, odnosno podaci ukazuju na to da se radi o nepravilnome oktaedru. S velikom vjerojatnošću se može zaključiti da niska simetrija Zn/CoO_6 rezultira ljubičastom bojom spoja koja je posljedica pojave dvaju minimuma u apsorpcijskom spektru pri 1,8 (crvena) i 2,8 eV (plava), što je općenito vrlo česta pojava jer u ovim spojevima dolazi do povećanja energije ligandnog polja pa samim time i pojačavanja intenziteta apsorpcije što uzrokuje cijepanje vrpce.



Slika 6. Apsorpcijski spektri $Zn_{2-x}Co_xTe_3O_8$ ($x = 0, 0,2$ i $1,0$) u vidljivom dijelu EM spektra. Preuzeto i prilagođeno iz ref. 12.

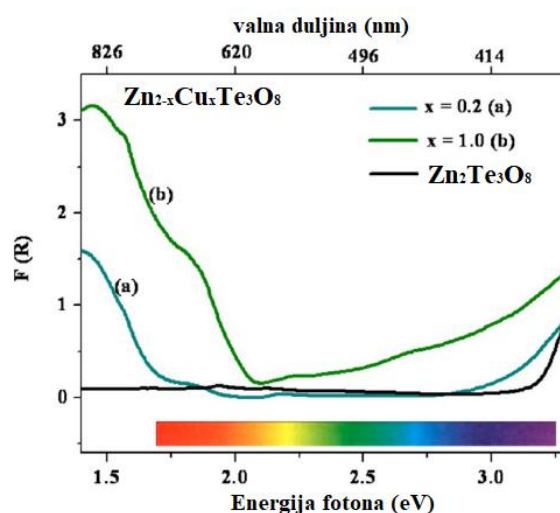
Ako je u strukturu *spirofita* umjesto cinka ugrađen nikal, apsorpcijski spektar bitno se razlikuje od prethodnoga. Vidljive su dvije široke vrpce oko 2,75 eV (452 nm) i 1,60 eV (776 nm) te veliki minimum na 2,1 eV (592 nm), što upućuje na to da nema apsorpcije elektromagnetskog zračenja između 590 i 620 nm zbog čega su spojevi $\text{Zn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Te}_3\text{O}_8$ žuto obojeni.¹² Uobičajeni oktaedar NiO_6 koji je strukturni element u solima Ni(II) pokazuje široku vrpcu između 1,6 eV i 2,2 eV što daje zelenkastu boju materijalu.²⁰ Ako se razmotri apsorpcijski spektar $\text{Zn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Te}_3\text{O}_8$, očito je da nije riječ o pravilnom kromoforu NiO_6 , a ne nalikuje ni trigonsko-bipiramidalnoj geometriji NiO_5 : dvije su jake apsorpcijske vrpce pri 2,60 i 2,36 eV prisutne u spektru magnezijeva hidroksida arsenata dopiranog niklom(II).²⁰ Dakle, i boja i apsorpcijski spektar spoja $\text{Zn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Te}_3\text{O}_8$ jedinstveni su i jako odstupaju od opaženih svojstava za pravilni oktaedar ili trigonsku bipiramidu, što upućuje na vrlo nepravilne oktaedarske jedinice NiO_6 .



Slika 7. Apsorpcijski spektri $\text{Zn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Te}_3\text{O}_8$ ($x = 0, 0,2$ i $1,0$) u vidljivom dijelu EM spektra. Preuzeto i prilagođeno iz ref. 12.

Ako se razmotri apsorpcijski spektar analognog spoja bakra (slika 8.),¹² može se uočiti apsorpcijski maksimum u vidljivom dijelu spektra vrlo blizu granici s infracrvenim zračenjem, odnosno pri 1,6 eV (776 nm). Na spektru se može opaziti apsorpcija elektromagnetskog zračenja više energije koja se proteže do UV područja s jednim

minimumom male apsorpcije između 2,1 i 2,5 eV. Ova specifična značajka koja pridonosi karakterističnoj zelenoj boji $\text{Zn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Te}_3\text{O}_8$ ne pojavljuje se u apsorpcijskim spektrima kromofora CuO_6 s Jahn-Tellerovim odstupanjem od simetrije kao u bakrovu(II) sulfatu pentahidratu.²¹ Također se razlikuje od onog spektra za Cu^{2+} dopiranog u MgO .²² Kromofori CuO_6 sadrže široku vrpcu apsorpcije oko 1,60 eV zbog prijelaza ${}^2\text{E}_{2g} \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}$ te jaku vrpcu izvan vidljivog dijela spektra (oko 3,5 eV) što ima za posljedicu pojavu minimuma niske apsorpcije koji se proteže preko širokog dijela spektra vidljive svjetlosti između 2 i 3,25 eV, te su navedeni spojevi zbog ove karakteristike svijetloplavo obojeni. S druge strane, apsorpcijski spektar $\text{Zn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Te}_3\text{O}_8$ sadrži jaku apsorpciju počevši od 2,5 eV koja se proteže do UV područja što bi se moglo pripisati prijenosu naboju s kisika na bakar.²³



Slika 8. Apсорpcijski spektri $\text{Zn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Te}_3\text{O}_8$ ($x = 0, 0,2$ i $1,0$) u vidljivom dijelu EM spektra. Preuzeto i prilagođeno iz ref. 12.

4.2. Zamjena kationa u LiMgBO_3

Koordinacijskom broju 5 odgovaraju kvadratno-piramidalna geometrija (Cu^{II} u $\text{R}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ ili R_2BaCuO_5 , R = metal rijetkih zemalja)⁵ i trigonsko-bipiramidalna geometriji oko Mn^{II} ugrađenog u strukturu spoja YInO_3 .²³ Još jedan primjer trigonsko-bipiramidalne

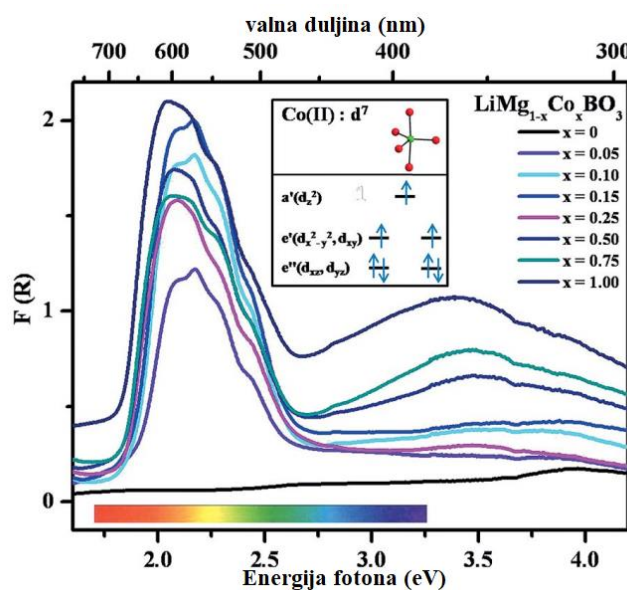
geometrije nalazimo kada imamo supstituciju magnezijevih iona kobaltovim(II) i niklovim(II) ionima u spoju $LiMgBO_3$, pri čemu nastaju ljubičasto-plavi oksidi $LiMg_{1-x}Co_xBO_3$ i svijetlocrvenkasti oksidi $LiMg_{1-x}Ni_xBO_3$. Rezultati analize PXRD tih spojeva pokazuju da kristaliziraju po tipu $LiMgBO_3$,²⁴ čija se struktura sastoji od vrhovima povezanih trigonsko-bipiramidalnih jedinica MO_5 u lance koje povezuju trigonalno koordiniran atom bora i atomi litija koordinirani s tri bliža atoma kisika i s još dva udaljenija (izdužena trigonska-bipiramida) u trodimenzionalnu mrežu.²⁵

Geometrija oko metalnih iona Co u $LiMg_{1-x}Co_xBO_3$ i Ni u $LiMg_{1-x}Ni_xBO_3$ iskrivljena je trigonsko-bipiramidalna te se stupanj iskrivljenosti u TBP geometriji može opisati distorzijским parametrom $\tau = (\beta - \alpha)/60$,²⁶ gdje β označava kut između metalnog iona i dvaju aksijalnih atoma kisika dok je α najveći kut između metalnog iona i dvaju ekvatorijalnih atoma kisika. Kada je $\tau = 0$, riječ je o pravilnoj kvadratno-piramidalnoj geometriji, za $0 < \tau < 0,5$ ta je geometrija nepravilna. Ako je $\tau = 1$, radi se o pravilnoj trigonsko-bipiramidalnoj geometriji, a kada je $0,5 < \tau < 1$, trigonsko-bipiramidalna geometrija je nepravilna.

4.2.1. Boja i optička svojstva $LiMg_{1-x}M_xBO_3$ ($M = Co, Ni, Cu, Fe, Mn, Cr$)

Boja dopiranih spojeva $LiMg_{1-x}Co_xBO_3$ postupno se mijenja od ljubičaste ($0 < x \leq 0,15$) do plave ($0,15 < x \leq 1$) kako se vrijednost x povećava, s tim da je spoj $LiMgBO_3$ bijele boje ($x = 0$), a $LiCoBO_3$ tamnoplave boje ($x = 1$).²⁴ Spektar (UV/VIS) oksida $LiMg_{1-x}Co_xBO_3$ sadrži dvije vrpce od kojih je jedna jaka vrpca apsorpcije s maksimumom pri 2,2 eV, a druga je srednje jaka široka vrpca s maksimumom pri 3,4 eV (slika 8.).²⁴ Zajednički učinak ovih dviju vrpca jest nastanak dvaju minimuma s niskim (ili zanemarivim) intenzitetom apsorpcije u crvenom i plavom dijelu spektra vidljive svjetlosti što dovodi do ljubičastog obojenja kada je udio supstituiranih magnezijevih iona kobaltovim(II) ionima malen u spojevima $LiMg_{1-x}Co_xBO_3$ ($0 < x \leq 0,15$). Kada se vrijednost x povećava, odnosno kada se više magnezijevih iona supstituira kobaltovim(II) ionima, apsorpcija pri 2,2 eV ima izražen crveni (batokromni) pomak pa su nastali spojevi $LiMg_{1-x}Co_xBO_3$ ($0,15 < x \leq 1$) plavo obojeni.

Apsorpcijska vrpca pri 2,2 eV može se pripisati simetrijski dopuštenom prijelazu elektrona u ligandnom polju trigonsko-bipiramidalnog $\text{Co}^{\text{II}}\text{O}_5$, tj. prijelazu elektrona iz $d_{x^2-y^2}$ - i d_{xy} - u d_z -orbitalu. Široka vrpca od 2,7 do 3,8 eV odgovara prijenosu naboja s popunjenih kisikovih 2p-orbitala u prazne 3d- i 4s-orbitale metalnog iona.²³

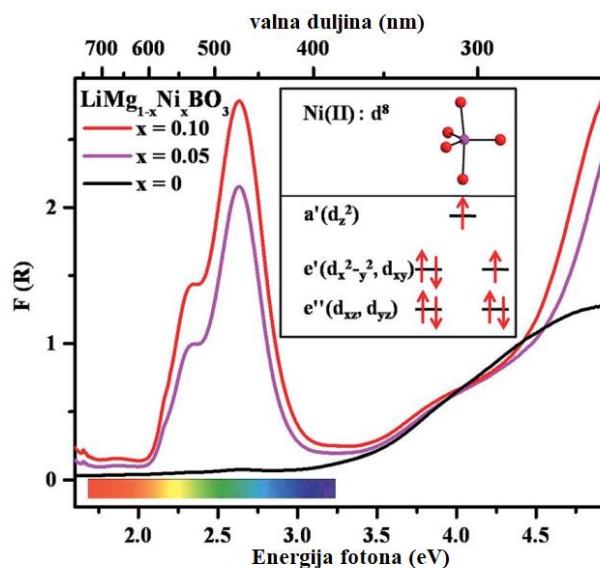


Slika 9. Apsorpcijski spektri $\text{LiMg}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$ (u UV/VIS dijelu spektra) s različitim udjelima kobalta u spoju. Preuzeto i prilagođeno iz ref. 24.

Spojevi u kojima je dio magnezijevih iona supstituiran niklovim(II) ionima, $\text{LiMg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{BO}_3$, poprimaju zanimljivu svijetlocrvenu boju.²⁴ Apsorpcijski spektar $\text{LiMg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{BO}_3$ (slika 10.) također pokazuje dvije jake vrpce pri 2,7 eV i 4,9 eV, što djelomično nalikuje apsorpcijskom spektru $\text{LiMg}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$, s tim da su vrpce pomaknute prema plavom dijelu spektra (hipsokromni pomak). Jaka apsorpcija pri 2,7 eV sadrži oštri kraj pri 2,0 eV što rezultira minimumom u crvenom dijelu vidljivog spektra pa su spojevi $\text{LiMg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{BO}_3$ neobične svijetlocrvene boje.

Kao i kod $\text{LiMg}_{1-x}\text{Co}_x\text{BO}_3$, apsorpcijska vrpca niže energije (maksimum pri 2,7 eV) može se pripisati simetrijski dopuštenom prijelazu elektrona u ligandnom polju trigonsko-bipiramidalnog $\text{Ni}^{\text{II}}\text{O}_5$, odnosno prijelazu elektrona iz $d_{x^2-y^2}$ - i d_{xy} -orbitala u d_z -orbitalu niklova(II) iona, dok se vrpca više energije može pripisati prijenosu naboja iz popunjenih 2p-

orbitala kisika u prazne 3d- i 4s-orbitale niklova(II) iona.²⁰ Uzrok nastanka hipsokromnog pomaka vrlo je vjerojatno jače ligandno polje oko Ni(II) u $\text{Ni}^{\text{II}}\text{O}_5$ uzrokovano kraćim vezama Ni – O nego što je to oko Co(II) u jedinki $\text{Co}^{\text{II}}\text{O}_5$.²⁴ Bitno je napomenuti da se spojevi nikla(II), čija je elektronska konfiguracija $[\text{Ar}] 3d^8$, vrlo rijetko pojavljuju u trigonsko-bipiramidalnoj ili kvadratno-piramidalnoj geometriji. Jaka energija stabilizacije kristalnog polja za konfiguraciju d^8 preferira oktaedarsku koordinaciju za nikal(II) u otopinama i čvrstom stanju, pa u tim spojevima do izražaja dolazi zelena boja uzrokovana prijelazom elektrona. Osim složenih oksida $\text{LiMg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{BO}_3$, jedini spoj nikla(II) s trigonsko-bipiramidalnom koordinacijom jest $\text{BaMg}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2\text{O}_7$, koji je također crvenkaste boje.²⁷



Slika 10. Apsorpcijski spektri $\text{LiMg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{BO}_3$ (u UV/VIS dijelu spektra) s različitim udjelima nikla u spoju. Preuzeto i prilagođeno iz ref. 24.

Velik je broj oksida kobalta(II) s tetraedarskom koordinacijom Co(II) dobro poznat (spinel CoAl_2O_4 ,²⁸ $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$,²⁸ $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{SiO}_4$,²⁹ $\text{ZnO}:\text{Co}^{30}$), od kojih su svi plave boje osim zadnjeg navedenog koji je zelene boje. Suprotno tome, vrlo je malo poznatih oksida nikla(II) u kojima je Ni(II) tetraedarski koordiniran: zeleni $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopiran niklom(II),²⁷ tirkizni mineral *hibonit* (CaAl_2O_7)³¹ dopiran niklom(II) i crveni $\text{BaZn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Si}_2\text{O}_7$.²⁷

Supstitucija nekim drugim kationima metala poput bakra, željeza, mangana i kroma dovodi do pojave drugih boja: spoj LiMgBO_3 dopiran bakrom(II) blijedo-plave je boje, a njegov

apsorpcijski spektar sadrži minimum u području između 1,8 i 3,2 eV s gotovom neznatnom apsorpcijom pri čemu su pokriveni plavi, zeleni i crveni dio vidljivog spektra. Ako se ioni litija i magnezija djelomično supstituiraju kromovim(III) ionima, dolazi do nastanka više faza, a produkt je zeleno obojen zbog nastanka $CrBO_3$.³¹

Ugradnjom mangana(III) u kristalnu rešetku $LiMgBO_3$ također nastaje više faza, $LiMgBO_3$ i Li_2MnO_3 . Apsorpcijski spektar Li_2MnO_3 sadrži dvije vrpce, od kojih jedna ima maksimum u zelenom dijelu, a druga u crvenom dijelu vidljivog spektra te između tih vrpca nalazi se minimum, što daje crvenu boju Li_2MnO_3 , a samim time i spojevima $LiMgBO_3$ dopiranim manganom(III).³² Supstitucijom litijevih i magnezijevih iona željezom(III) nastaje oksid formule $Li_{1-x}Mg_{1-x}Fe_xBO_3$ ($x = 0,05$ i $0,10$) koji je svijetlobež boje.^{32,33} Kada se radi o trigonsko-bipiramidalno koordiniranom željezu(III) u spoju $YInO_3$, nastaju narančasto obojeni oksidi $YIn_{1-x}FeO_3$ zbog oštrog kraja na 2,0 eV,³³ no apsorpcijski spektar $Li_{1-x}Mg_{1-x}Fe_xBO_3$ ukazuje na jaku vrpcu s maksimumom pri 3,7 eV i ostrim krajem na 3,0 eV. Apsorpcija svjetlosti obuhvaća područje do 1,8 eV te je time prekriven gotovo cijeli vidljivi dio spektra što rezultira karakterističnom svijetlobež bojom spojeva $Li_{1-x}Mg_{1-x}Fe_xBO_3$.²⁴

§ 5. LITERATURNI IZVORI

1. K. Nassau, *The Physics and Chemistry of Colour: The Fifteen Causes of Colour*, Vol 12 (1987) 1-23.
2. M. A. Cooper, F. C. Hawthorne, *Can. Mineral.* **34**, (1996) 821-826.
3. S. Tamilarasan, S. Laha, S. Natarajan, J. Gopalakrishnan, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2016) 288-293.
4. J. Li, M. A. Subramanian, *J. Solid State Chem.* **272** (2019) 9-20.
5. J. K. Kar, R. Stevens, C. R. Bowen, *J. Alloys Compd.* **455** (2008) 121-129.
6. C. E. Housecroft, *Inorganic Chemistry*, 2nd Ed., Pearson, (2005), 616.
7. B. E. Douglas, D. H. McDaniel, *Concepts and Models of Inorganic Chemistry* 444-445, 463-464.
8. W. Linert, Y. Fukuda, A. Camard, *Coord. Chem. Rev.* **218** (2001) 113-152.
9. J. Li, A. W. Sleight, M. A. Subramanian, *Chem. Mater.* **28** (2016) 6050-6053.
10. J. Li, S. Lorget, J. K. Stalick, A. W. Sleight, M. A. Subramanian, *Inorg. Chem.* **55** (2016) 9798-9804.
11. L. Robertson, M. Duttine, M. Gaudon, A. Demourgues, *Chem. Mater.* **23** (2011) 2419-2427.
12. S. Tamilarasan, D. Sarma, S. Bhattacharjee, U. V. Waghmare, S. Natarajan, J. Gopalakrishnan, *Inorg. Chem.* **52** (2013) 5757-5763.
13. M. N. Popova, *J. Alloys Compd.* **142** (1998) 275-277.
14. R. Ballou, *J. Alloys Compd.* **275-277** (1998) 510-517.
15. J. A. Mandarino, S. J. Williams, R. S. Mitchell, *Mineral. Soc. Am., Spec. Pap.* **1** (1963) 305-309.
16. A. van der Lee, R. Astier, *J. Solid State Chem.* **180** (2007) 1243-1249.
17. T. Đorđević, Lj. Karanović, *J. Solid State Chem.* **181** (2008) 2889-2898.
18. L. A. Groat, F.C. Hawthorne, *Am. Mineral.* **75** (1990) 1170-1175.
19. Lever, A. B. P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 1968.
20. J. M. Rojo, J. L. Mesa, J. L. Pizarro, L. Lezama, M. I. Arriortua, T. Rojo, *J. Solid State Chem.* **132** (1997) 107-112.
21. O. W. Holmes, D. S. McClure, *J. Chem. Phys.* **26** (1957), 1686-1694.

22. J. L. Pascual, B. Savoini, R. Gonzalez, *Phys. Rev. B* **70** (2004) 45109–45117.
23. A. E. Smith, H. Mizoguchi, K. Delaney, N. A. Spaldin, A. W. Sleight, M. A. Subramanian, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 17084–17086.
24. S. Tamilarasan, S. Laha, S. Natarajan, J. Gopalakrishnan, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2016) 288–293.
25. R. Norrestam, *Z. Kristallogr.* **187** (1989) 103–110.
26. S. Volodarsky, I. Malahov, D. Bawari, M. Diab, N. Malik, B. Tumanskii, R. Dobrovetsky, *Chem. Sci.* **13** (2022) 5957–5963.
27. T. Tsukimori, Y. Shobu, R. Oka, T. Masui, *RSC Adv.* **8** (2018) 9017–9022.
28. L. Robertson, M. Duttine, M. Gaudon, A. Demourgues, *Chem. Mater.* **23** (2011) 2419–2427.
29. A. Forés, M. Llusar, J. A. Badenes, J. Calbo, M. A. Tena, G. Monrós, *Green Chem.* **2** (2000) 93–100.
30. M. Gaudon, O. Toulemonde, A. Demourgues, *Inorg. Chem.* **46** (2007) 10996–11002.
31. G. Costa, M. J. Ribeiro, W. Hajjaji, M. P. Seabra, J. A. Labrincha, M. Dondi, G. Cruciani, *J. Eur. Ceram. Soc.* **29** (2009) 2671–2678.
32. S. Tamilarasan, S. Laha, S. Natarajan, J. Gopalakrishnan, *J. Mater. Chem. C* **3** (2015) 4794–4800.
33. P. Jiang, J. Li, A. W. Sleight, M. A. Subramanian, *Inorg. Chem.* **50** (2011) 5858–5860.