

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 541.49+546.831.4+543.424.2

СТРОЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ОКСОФТОРИДОЦИРКОНАТА КАЛИЯ $K_2Zr_3OF_{12}$

© 2024 г. Е. И. Войт^а, *, Н. А. Диденко^а

^а Институт химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия
*e-mail: evoit@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 14.06.2024 г.

После доработки 24.08.2024 г.

Принята к публикации 27.08.2024 г.

Нагреванием водной суспензии $KZrF_5$ получен оксофторидоцирконат состава $K_2Zr_3OF_{12}$ и методами ДТА-ТГА, РФА, ИК- и КР-спектроскопии изучено его строение и термическое разложение. При полном гидролитическом разложении $K_2Zr_3OF_{12}$ при 620°C образуется преимущественно смесь моноклинных фаз K_2ZrF_6 и ZrO_2 . Получены, систематизированы и проанализированы экспериментальные ИК- и КР-спектры оксофторидоцирконата $K_2Zr_3OF_{12}$ и продуктов его нагревания. На основании результатов квантово-химических расчетов проведено отнесение полос в экспериментальных спектрах.

Ключевые слова: комплексные фториды циркония, оксофторидоцирконат калия, колебательная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044457X24120063, EDN: IWPUHW

ВВЕДЕНИЕ

Оксофторидоцирконат $K_2Zr_3OF_{12}$ относится к семейству соединений с общей формулой $A_2M_3OF_{12}$ ($A = Rb^+, Tl^+, NH_4^+$; $M = Zr^{4+}, Hf^{4+}$) [1–5]. В ряду крупных одновалентных катионов, образующих соли $A_2M_3OF_{12}$, ион K^+ имеет наименьший ионный радиус (1.78 Å) [6]. Образование изоформульного аналога с большим катионом Cs^+ (2.02 Å) установлено также для церия(IV) – редкоземельного элемента из семейства лантаноидов [7].

К настоящему времени исследованы кристаллические структуры представителей этого ряда соединений: $Rb_2Zr(Hf)_3OF_{12}$ [1], $Ti_2Zr_3OF_{12}$ [2] и $K_2Zr(Hf)_3OF_{12}$ [4, 5]. К структурным особенностям рассматриваемой группы соединений $A_2M_3OF_{12}$ ($A = K^+, Rb^+, Tl^+, NH_4^+$; $M = Zr^{4+}, Hf^{4+}$) относится конденсация M^{IV} -многогранников в кластеры типа M_6X_{34} ($X = F^-, O^{2-}$), а также форма вхождения кислорода с образованием группировок $[M_3O]$, центрированной тридентатно-мостиковым атомом $O(\mu_3-O)$.

Следует отметить, что изоструктурные соединения $A_2Zr_3OF_{12}$ ($A = K^+, Rb^+, Tl^+, NH_4^+$)

с анионной подрешеткой, построенной гексаэдрическими единицами $[Zr_6O_4F_{30}]$ ($KЧ(Zr^{4+}) = 8$) [2, 4], генетически связаны с другим семейством фторидоцирконатов состава $A_7M_6F_{31}$ ($A = Na^+, K^+$) структурного типа $Na_7Zr_6F_{31}$. Комплексный анион $Na_7Zr_6F_{31}$ образован кубооктаэдрическими группировками $[Zr_6F_{36}]$ ($KЧ(Zr^{4+}) = 8$) [8]. Структуры $A_2Zr_3OF_{12}$ и $A_7M_6F_{31}$ являются производными от исходной базовой решетки флюорита [9]. В работе [10] методом ЯМР исследованы ионно-транспортные свойства $Ti_2Zr_3OF_{12}$ и $Rb_2Zr_3OF_{12}$. Изучена ионная проводимость додированных фаз $Ti_2Zr_{3-x}M_xOF_{12-x}$ ($M = In^{3+}, Y^{3+}$) [10].

Соединение $Rb_2Zr(Hf)_3OF_{12}$ получено в качестве побочного продукта (наряду с $RbMF_5$) в результате твердофазного синтеза в системе $RbF-MF_4$ при 600°C в атмосфере Ar/HF в присутствии следов H_2O [1]. Кристаллы $Ti_2Zr_3OF_{12}$ выращены из расплава $TlF-ZrF_4-ZrO_2$ [2], а порошок $K_2Zr_3OF_{12}$ синтезирован методом микроволнового гидротермального синтеза в системе $ZrF_4-KOH-H_2O$ [4]. Согласно работам [3, 11], аммонийное производное получено в результате термолиза и пирогидролиза $\gamma-NH_4ZrF_5$. Хотя

условия получения отдельных оксофторидов состава $A_2Zr(Hf)_3OF_{12}$ ($A = Rb^+, K^+, NH_4^+$) различаются, общим для них является гидролитическое разложение фторидометаллов с заменой части ионов F^- на O^{2-} (ионные радиусы близки [6]) в кристаллической решетке фторида.

Известно большое число работ по изучению колебательных спектров фторидоцирконатов с различающимися комплексными анионами и внешнесферными катионами [12–16], а также оксофторидных фаз [17, 18], но до сих пор ИК- и КР-спектры оксофторидоцирконатов $A_2Zr_3OF_{12}$ ($A = K^+, Rb^+, Tl^+, NH_4^+$) с гексаэдрическими единицами $Zr_6O_4F_{30}$ в структуре плохо изучены. Так, в работе [19] приведен ИК-спектр продукта гидротермального синтеза, которому приписана формула $(NH_4)Zr_2F_9$. Однако по наличию в его спектре полосы при 669 cm^{-1} , отвечающей валентному колебанию связи $Zr-O$ группы $[Zr_3O]$, можно однозначно говорить об образовании фазы оксофторидоцирконата состава $(NH_4)_2Zr_3OF_{12}$ [3]. В работе [20] приведены только ИК-спектры соединений $A_2Zr_3OF_{12}$ ($A = K^+, Rb^+$) без их описания.

В настоящей работе изучена термическая стабильность соединения $K_2Zr_3OF_{12}$. С целью систематизации и обобщения спектроскопических данных получены колебательные спектры $K_2Zr_3OF_{12}$ и приведена их интерпретация на основе квантово-химических расчетов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящем исследовании исходным соединением для получения $K_2Zr_3OF_{12}$ служил кристаллогидрат состава $KZrF_5 \cdot H_2O$, синтезированный из водного раствора фтористоводородной кислоты по следующей методике. Навеску 5.34 г (20 ммоль) цирконила азотнокислого 2-водного (ч. д. а., $\geq 99\%$) растворяли в смеси 10 мл H_2O и 3 мл 40%-ной HF (ос. ч., 99.99%) при комнатной температуре. В полученный раствор добавляли раствор 1.88 г (20 ммоль) $KF \cdot 2H_2O$ в 20 мл H_2O . Мелкокристаллический осадок, образующийся сразу после смешивания компонентов, по данным РФА, соответствует $KZrF_5 \cdot H_2O$ моноклинной модификации (карта PDF-2 № 01-075-0729(C)).

Предшественником фазы $K_2Zr_3OF_{12}$ является триклинная модификация $KZrF_5$ (карта PDF-2 № 01-087-1840(C)). Соединение $KZrF_5$ получено

методом термической дегидратации $KZrF_5 \cdot H_2O$ при его нагревании на дериватографе до $120^\circ C$.

Согласно данным работы [21], $KZrF_5$ имеет относительно низкую растворимость в воде (0.94 мас. % при $25^\circ C$). Соединение $K_2Zr_3OF_{12}$ было получено в результате водного гидролиза соли $KZrF_5$ при кипячении ее водной суспензии в течение 1 ч. По окончании раствора имел кислую реакцию. После завершения процесса твердую фазу отфильтровывали на воронке Бюхнера, промывали на фильтре водой и высушивали на воздухе. Индивидуальность полученного соединения установлена методом РФА путем сравнения его экспериментальной дифрактограммы с теоретической для соединения $K_2Zr_3OF_{12}$ [4]. Порошковая дифрактограмма синтезированного образца хорошо согласуется с рассчитанной на основе рентгеноструктурного исследования порошка, что подтверждает его чистоту и монофазность (рис. 1, кривая 1).

Соединения $KZrF_5 \cdot H_2O$ и $K_2Zr_3OF_{12}$ (навески образцов 150 и 101 мг соответственно) нагревали на дериватографе Q-1000 МОМ в атмосфере воздуха со скоростью 2.5 и 5 град/мин, в качестве эталона использовали Al_2O_3 .

Рентгенодифракционные данные для синтезированных соединений получали на дифрактомет-

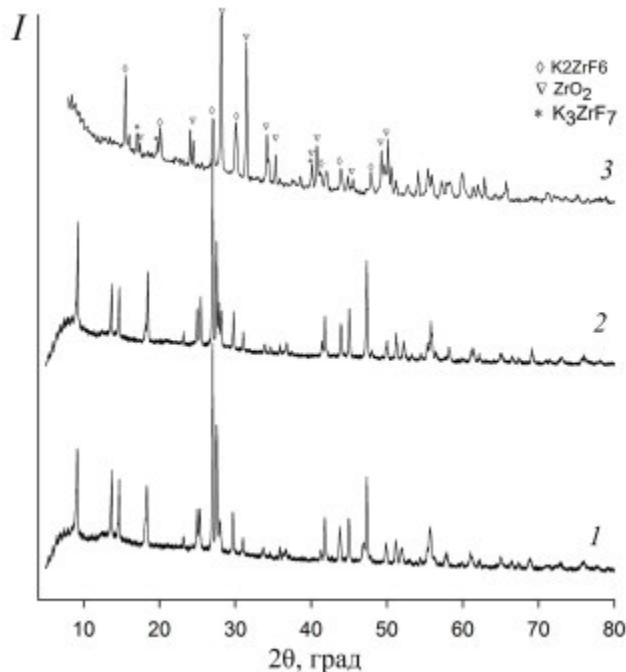


Рис. 1. Рентгенограммы соединения $K_2Zr_3OF_{12}$ (экспериментальная (1)) и продуктов его нагревания до 400 (2) и $620^\circ C$ (3).

рax Stoe Stadi P (CuK_{α1}-излучение, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, Ge-монохроматор) и Bruker D8 Advance (CuK_α-излучение, графитовый монохроматор). Для получения информации о составе продуктов использовали банк порошковых данных PDF-2.

ИК-спектры записывали в области 4000–400 cm^{-1} при комнатной температуре с помощью прибора IR-Affinity на окне KRS-5 с образцов, приготовленных в виде суспензий в вазелиновом масле. Регистрацию КР-спектров исследуемых соединений проводили на спектрометре RFS100/S (лазер Nd : YAG, $\lambda = 1064 \text{ nm}$) с разрешением 4 cm^{-1} .

Для отнесения полос в спектрах K₂Zr₃OF₁₂ проведены квантово-химические расчеты с использованием пакета программ GAMESS [22]. Расчеты выполнены в рамках теории функционала локальной плотности в сочетании с обменно-корреляционным потенциалом B3lyp. Для атомов Zr(IV) и K использован базисный набор LANL2DZ с основным потенциалом и набор базисных функций 631-G(dp) для атомов F и O. Выбор модельных кластеров проведен с учетом известных структурных данных. Расчет равновесной геометрии и частот нормальных колебаний выполнен в гармоническом приближении. Результаты получены с использованием оборудования ЦКП “Дальневосточный вычислительный ресурс” ИАПУ ДВО РАН (<https://cc.dvo.ru>).

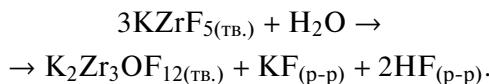
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термическое поведение исходного соединения KZrF₅ · H₂O

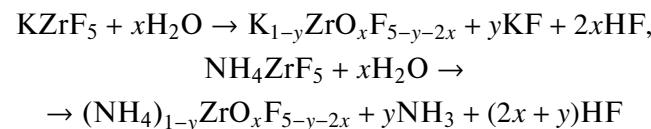
Исследование термического разложения соединения KZrF₅ · H₂O показало, что в условиях динамического нагрева до 400°C (на дериватографе) в атмосфере воздуха (относительная влажность 30%), по данным РФА, образуются смеси K₂Zr₃OF₁₂ и K₂ZrF₆ (монокл., карта № 00-044-0843(I)), т.е. для KZrF₅, в отличие от γ -NH₄ZrF₅ [3, 11], процесс пирогидролиза протекает с диспропорционированием по реакции:



Экспериментальная суммарная убыль массы равна 10.0% ($\Delta m = 9.67\%$). Монофазный продукт K₂Zr₃OF₁₂ был получен методом гидролитического разложения соли по схеме:



В этом случае мольное отношение исходных компонентов (3 : 1) в реакциях твердофазной конверсии AZrF₅ в целевой продукт A₂Zr₃OF₁₂ одинаково для солей калия и аммония [3]. Процесс гидролиза происходит одновременно с потерей KF (NH₄F) и уменьшением отношения F/Zr < 5 во фторидоцирконате. Согласно полученным данным, уравнения реакций гидролитического разложения пентафторидоцирконатов калия и аммония в общем виде можно записать следующим образом:



со значениями $x, y = 1/3$ при образовании оксофторидоцирконата состава A₂Zr₃OF₁₂. Соединения A₂Zr₃OF₁₂ можно рассматривать как производные от фазы A₂Zr₃F₁₄ (F/Zr = 4.66), в которой два атома F замещены на один атом O.

Следует отметить, что в системе ZrO₂–H₂SO₄–KF–H₂O при отношениях KF/Zr ~ 4–5 в области разбавленных по Zr(IV) растворов отмечено образование гидролизной фазы уточненного состава K₂Zr₃OF₁₂ [19], которой сначала ошибочно была приписана формула K₃Zr₄(OH)₃F₁₆ · 2H₂O (рентгенометрические данные – карта 00-039-0567(Q)).

Рентгеноструктурный анализ

Структура соединения K₂Zr₃OF₁₂ (пр. гр. $R\bar{3}m$; $a = 7.688(9)$, $c = 28.87 \text{ \AA}$; $Z = 6$) состоит из полиэдров [ZrOF₇] и катионов K⁺ [4]. Длины связей Zr–F в многограннике лежат в интервале 1.997–2.237 \AA . Ион O²⁻ окружен тремя атомами Zr с образованием группы [Zr₃O], центрированной тридентатно-мостиковым атомом O (μ_3 -O). Особенностью группы является незначительное отклонение (0.34 \AA) атома μ_3 -O от плоскости [Zr₃].

Атомы Zr в трехъядерных фрагментах [Zr₃O] структуры K₂Zr₃OF₁₂ между собой еще попарно связаны вершинными мостиковыми атомами фтора (F_M). Таким образом, три Zr-полиэдра, имеющие один общий атом O и три вершинные F_M-связи, образуют тримерное кольцо [Zr₃OF₁₈]. Соединенные между собой через общие вершины тримеры [Zr₃OF₁₈] образуют бесконечные отдельные слои в плоскости ab (рис. 2).

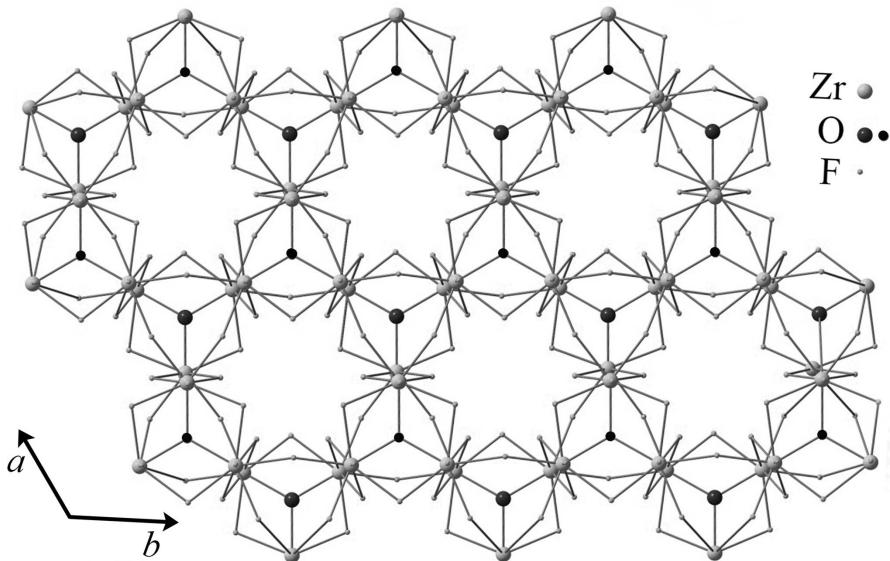


Рис. 2. Фрагмент бислоя анионной подрешетки $\text{K}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$.

В слое также можно выделить тримерные кольца $[\text{Zr}_3\text{F}_{18}\text{O}_3]$, составленные из трех Zr-полиэдров.

В структуре соседние анионные слои взаимно сдвинуты таким образом, что фрагменты $[\text{Zr}_3\text{OF}_{18}]$ и $[\text{Zr}_3\text{F}_{18}\text{O}_3]$ из разных монослоев соединяются вдоль оси с тремя общими ребрами F–F, образуя гексаядерные фрагменты $[\text{Zr}_6\text{O}_4\text{F}_{30}]$. В результате шесть атомов Zr формируют тригонально-призматическую геометрию. Наличие мостика $\mu_3\text{-O}$, стягивающего атомы Zr, способствует уменьшению расстояния $\text{Zr}\dots\text{Zr}$ (3.49 Å) в циклическом тримере $[\text{Zr}_3\text{OF}_{18}]$ гексамерного фрагмента. В тримере $[\text{Zr}_3\text{F}_{18}\text{O}_3]$ без центрального мостикового атома O расстояния $\text{Zr}\dots\text{Zr}$ равны 4.198 Å. Связанные гексаядерные кластеры $[\text{Zr}_6\text{O}_4\text{F}_{30}]$ образуют бесконечные бислои $[\text{Zr}_3\text{OF}_{12}]_\infty$, расположенные в плоскости ab (рис. 2) [23]. Шахматное расположение оксофторидных кластеров искажает ровную структуру каналов. Вдоль оси c можно выделить полость, заполненную двумя типами катионов K^+ (K_3 , K_2), а в пустотах анионных слоев встроены катионы K_1 .

Термический анализ

Образцы $\text{K}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$, синтезированные из растворов, содержат адсорбированную влагу. Наличие H_2O в полученных образцах подтверждено методом ИК-спектроскопии. Вода при нагревании соединения удаляется постепенно в широ-

ком температурном интервале 150–400°C (рис. 3). Убыль массы (Δm) при 200°C составляет 0.5%, а при 400°C – 2.8%. Наблюдаемая потеря массы не сопровождается четко выраженным эндоэффектом на кривой ДТА. Эти данные свидетельствуют о присутствии воды, близкой к цеолитной, высвобождающейся постепенно при температуре до ~400°C. Однако при этом на процесс дегидратации накладывается процесс гидролиза соединения парами H_2O . При температурах >300°C наряду с H_2O , вероятно, происходит по-

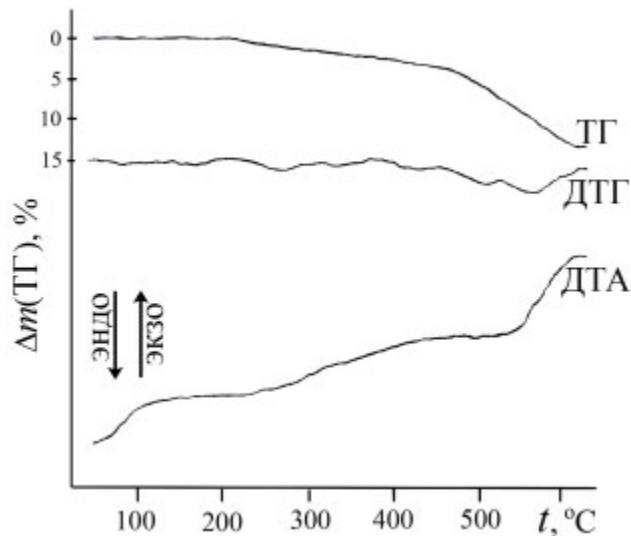


Рис. 3. Термоаналитические кривые соединения $\text{K}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$.

степенное удаление HF, что приводит, по данным ИК-спектров, к образованию мостиковых связей Zr—O—Zr.

Рентгенограмма продукта нагревания $K_2Zr_3OF_{12}$ до 400°C идентична рентгенограмме исходного образца. При повышении температуры совершенствуется структура фазы $K_2Zr_3OF_{12}$ (удаляется вода, отжигаются структурные дефекты), на рентгенограмме сужаются пики и лучше проявляются отдельные рефлексы (рис. 1, кривая 2).

Разложение на воздухе безводного образца с заметной скоростью наблюдается при нагревании >400°C, что сопровождается широким эндотермическим эффектом на кривой ДТА и связано с процессом пирогидролиза влагой воздуха (относительная влажность ~20%). Суммарная убыль массы при 620°C составляет 13.7%. Образец после нагрева плотный, спеченный. Продукт нагревания, по данным РФА, представляет собой преимущественно смесь ZrO_2 (карта № 00-013-0307(D)) и K_2ZrF_6 (карта № 00-044-0843(I)) с незначительной примесью K_3ZrF_7 (карта № 00-010-0372(I)) (рис. 1, кривая 3). В этом случае гидролитическое разложение оксофторидоциркона может быть описано общим уравнением:

$$3K_2Zr_3OF_{12} + 9H_2O \rightarrow 3K_2ZrF_6 + 6ZrO_2 + 18HF \uparrow$$

($\Delta m = 11.09\%$). Примерная степень гидратации исходного образца, оцененная по убыли массы в интервале температур 150–400°C, составляет ~0.8 моль H_2O на формульную единицу вещества. В этом случае расчетный выход летучих веществ с учетом воды составляет 13.2%. При нагреве $K_2Zr_3OF_{12}$ выше 635°C в инертной атмосфере в продукте разложения отмечается смесь ZrO_2 и K_3ZrF_7 [4].

Колебательная спектроскопия

Строение исследуемого соединения $K_2Zr_3OF_{12}$ и продуктов его нагревания при разных температурах изучено с привлечением методов ИК- и КР-спектроскопии. В ИК-спектре синтезированного образца $K_2Zr_3OF_{12}$ в области валентных колебаний $\nu(OH)$ молекул H_2O видна широкая полоса небольшой интенсивности при 3186 cm^{-1} с двумя слабыми относительно узкими максимумами при ~3578 и ~3470 cm^{-1} , что свидетельствует о наличии H-связей различной прочности (рис. 4, спектр 2). Вероятно, более узкие полосы $\nu(OH)$ относятся к одиночным молекулам

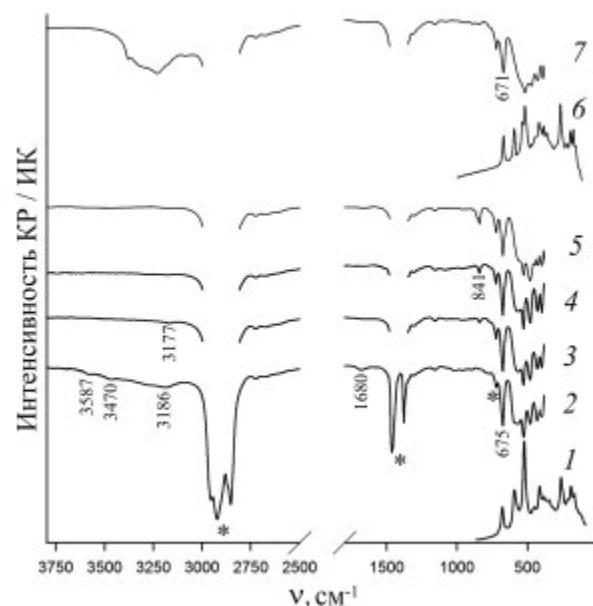


Рис. 4. Колебательные спектры соединения $K_2Zr_3OF_{12}$: КР (1), ИК (2). ИК-спектры пропускания продуктов нагревания $K_2Zr_3OF_{12}$ до 300 (3), 400°C (4) и $KZrF_5$ до 400°C (5). Спектры соединения $(NH_4)_2Zr_3OF_{12}$: КР (6), ИК (7). *Полоса вазелинового масла.

H_2O , имеющим слабое взаимодействие с окружением [24, 25]. Размытая полоса с большой полушириной может соответствовать ассоциатам молекул H_2O , располагающихся в каналах (полостях) кристаллической решетки. К ним же относится слабая полоса деформационных колебаний $\delta(HOH)$ (~1680 cm^{-1}).

По данным ИК-спектроскопии, нагретый до 300°C образец $K_2Zr_3OF_{12}$ еще имеет остаточную воду (рис. 4, спектр 3). В спектре остаются едва заметные слабые уширенные полосы колебаний молекул H_2O , участвующих в образовании относительно сильных H-связей, с максимумами при ~3177 ($\nu(OH)$) и ~1675 cm^{-1} ($\delta(HOH)$). При нагревании образца ($t \geq 300^\circ\text{C}$) полосы $\nu(OH)$ и $\delta(HOH)$ исчезают (рис. 4, спектр 4), однако появляется новая полоса небольшой интенсивности с максимумом при 841 cm^{-1} , характерная для валентных колебаний $\nu_{as}(ZrOZr)$ [26]. По-видимому, в анионной подрешетке $K_2Zr_3OF_{12}$ происходит частичное изоморфное замещение фтора на кислород. Такая же полоса с максимумом при 841 cm^{-1} проявляется в ИК-спектре $K_2Zr_3OF_{12}$ (рис. 4, спектр 5), образующегося при пирогидролизе твердой фазы $KZrF_5$ ($t = 400^\circ\text{C}$) по реакции



Отметим, что вид ИК-спектров продуктов нагревания $\text{K}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$ в области частот 700–400 cm^{-1} практически не меняется, что указывает на сохранение структуры аниона (рис. 4). Для отнесения полос аниона $\text{K}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$ в экспериментальных колебательных спектрах ниже 700 cm^{-1} были проведены квантово-химические расчеты. Первоначально была найдена оптимальная геометрия кластера $[\text{K}_9\text{Zr}_6\text{O}_4\text{F}_{30}]^{5-}$ (C_{3v}) при замороженных в кристаллографических положениях внешнесферных катионах K^+ . Оптимизированные геометрические параметры гексаэдрической группировки состава $[\text{Zr}_6\text{OF}_{30}]$ в окружении катионов удовлетворительно согласуются со структурными данными (рис. 5). В равновесной геометрии рассчитаны колебательные частоты фрагмента $[\text{Zr}_6\text{OF}_{30}]$ в гармоническом приближении при трех замороженных внешних атомах О (табл. 1).

Исходя из полученных данных, колебательный спектр группировки $[\text{Zr}_6\text{OF}_{30}]$ (C_{3v}) с учетом поступательных (A_1, E) и вращательных (A_2, E) мод описывается неприводимым представлением $\Gamma_{\text{C}_{3v}} = 22\text{A}1$ (ИК, КР) + 15 $\text{A}2$ + 37 E (ИК, КР).

Рассчитанные частоты сгруппированы по преимущественным вкладам в соответствующее колебание (табл. 1). Видно, что проявляется кластерный эффект – близкие по значению частоты представляют собой возможные симметричные и асимметричные комбинации характеристических колебаний Zr-полиэдров.

Согласно расчетным данным, наиболее интенсивные ИК- и КР-колебания вдоль оси c имеют симметрию $A1$. К группам с симметрией $A1, E$ относятся валентные и деформационные колебания концевых $\text{Zr}-\text{F}_k$, $\mu_3\text{-O}$ и некоторых реберных связей. К такой же группе относятся деформационные колебания треугольного фрагмента (Δ).

Наборы мод, включающие симметрию $A2, E$, описывают колебания атомов в плоскости ab , это валентные колебания (Δ) и $\text{Zr}-\text{F(B)}$ (рис. 5). Однако колебания с симметрией $A2$ в ИК- и КР-спектрах малоактивны или неактивны.

Исходя из результатов расчета, мода при 683 cm^{-1} (симметрия E) относится к растяжению связей $\nu(\text{ZrO})$ фрагмента $\text{Zr}_3(\mu_3\text{-O})$ (табл. 1). В экспериментальных спектрах $\text{K}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$ колебанию $\nu(\text{ZrO})$ соответствуют полосы при 675 (ИК) и 680 (КР) cm^{-1} .

(рис. 4). В ряду изоструктурных соединений $\text{K}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}-(\text{NH}_4)_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}-\text{Rb}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$ наблюдается закономерное смещение полосы $\nu(\text{ZrO})$ в низкочастотную область 675 \rightarrow 671 cm^{-1} (рис. 4), что можно объяснить ослаблением связи $\text{Zr}-\text{O}$ в структурах с увеличением размера внешнесферного катиона. К деформационному колебанию $\delta(\text{Zr}_3\text{O})$ атома $\mu_3\text{-O}$ треугольного фрагмента относится рассчитанная мода с частотой 400 cm^{-1} ($A1$) (табл. 1). В экспериментальных спектрах к этому колебанию можно отнести полосы при 397 (ИК) и 392 (КР) cm^{-1} .

Группа рассчитанных частот в диапазоне 630–470 cm^{-1} содержит преимущественный вклад растяжений связей $\text{Zr}-\text{F}_k$, направленных в структуре $\text{K}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$ по оси c (рис. 5). Получены два набора колебательных мод: $\nu_s(\text{ZrF}_7\text{O})$ при 630–489 cm^{-1} и $\nu_{as}(\text{ZrF}_7\text{O})$ при 526–470 cm^{-1} , из них наиболее интенсивными являются полосы симметрии $A1$. В экспериментальных спектрах им соответствуют полосы при 596 и 526 cm^{-1} (КР) и 567, 527 и 480 cm^{-1} (ИК).

Ниже по частоте находятся валентные моды с преимущественным вкладом колебаний реберных связей $\text{Zr}-\text{F}_m-\text{Zr}$. По данным расчета, из них наиболее ИК-интенсивной является мода $\nu_{as}(\text{ZrF}_m(\text{P}))$ с частотой 432 cm^{-1} (табл. 1). В экспериментальном ИК-спектре к ней можно отне-

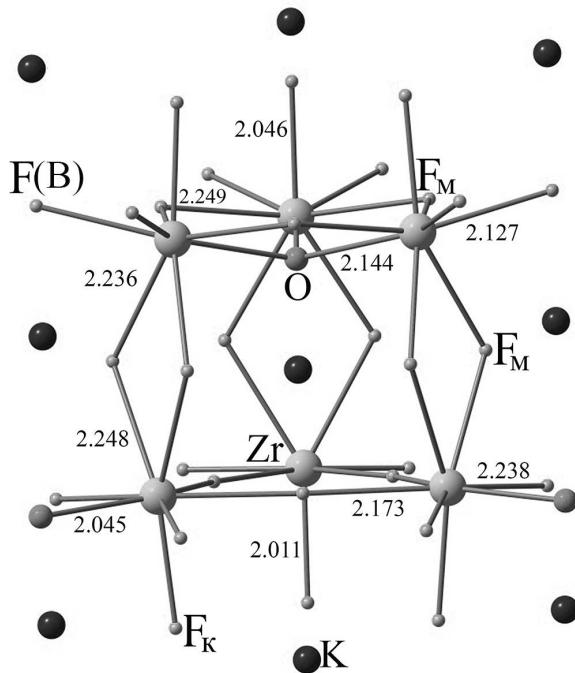


Рис. 5. Равновесная геометрия модельного кластера $[\text{K}_9\text{Zr}_6\text{O}_4\text{F}_{30}]^{5-}$ (C_{3v}).

Таблица 1. Экспериментальное положение полос (см^{-1}) в спектрах $\text{K}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$, рассчитанные частоты (см^{-1}) колебаний группировки $[\text{Zr}_6\text{OF}_{30}]$ в кластере $[\text{K}_9\text{Zr}_6\text{O}_4\text{F}_{30}]^{5-}$ и отнесение

Эксперимент $\text{K}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$		Расчет $[\text{K}_9\text{Zr}_6\text{O}_4\text{F}_{30}]^{5-}$ (C_{3v})		Отнесение*
ИК, ν , см^{-1}	KР, ν , см^{-1}	ν , см^{-1}	симметрия	
675 ср	680 ср	683	E	$\nu(\text{ZrO})$
567 ш ср 527 с	596 ср	630, 599, 521	E , $A1, A1$	ν_s в КП ZrOF_7 преимущественно $\nu(\text{ZrF}_K)$
480 с	526 с	526, 470, 489, 481	$A1, A1$, E, E	ν_{as} в КП ZrOF_7 преимущественно $\nu(\text{ZrF}_K)$
430 ср	456 сл 418	464, 460 432, 402 324, 319	$A1, E$ $A1, E$ $A2, E$	$\Delta(\text{ZrF}_M(P))$ $\nu(\text{ZrF}_M(P)) + \nu(\text{ZrF}_K)$ $\nu(\text{ZrF}_M(P))$
		435, 389, 369	E, E $A2$	$\nu_{as}(\text{ZrF}(B)) +$ $\nu_{as}(\text{ZrF}_M(\Delta))$ $\nu_{as}(\text{ZrF}(B))$
		407, 352, 402, 378	$A2, A2$ E, E	$\nu_{as}(\text{ZrF}_M(\Delta))$
397 ср	392 сл	400	$A1$	$\delta(\text{Zr}_3\text{O}(\mu_3\text{-O})) +$ $\delta_{ }(\text{ZrF}_M(\Delta))$
	374 352 322	373, 354 356, 358 347, 347 322, 304	$A1, E$	$\delta_{ }(\text{ZrF}_M(\Delta)) + \omega(B)$ $\delta_{ }(\text{ZrF}_M(\Delta))$ $\delta_{\perp}(\text{ZrF}_M(\Delta)) + \omega(\text{ZrF}_K)$ $\delta_{\perp}(\text{ZrF}_M(\Delta))$
		330, 314, 294	$E, A1$, E	$\omega(\text{ZrF}_M(P)) + \omega(\text{ZrF}(B))$
		295, 304	$A1, E$	$\rho(\text{ZrF}_M(P)) + \rho(\text{ZrF}_K)$
	268 с	276, 273, 269, 262 272	$A1, E$, $A1, E$ $A1$	$\omega(\text{ZrF}_K) + \delta_{sc}(\text{ZrF}(B))$ $\delta_{sc}(\text{ZrF}(B)) + \omega(\text{ZrF}_K)$

Таблица 1. Окончание

Эксперимент $K_2Zr_3OF_{12}$		Расчет $[K_9Zr_6O_4F_{30}]^{5-}$ (C_{3v})		Отнесение*
ИК, ν , см^{-1}	КР, ν , см^{-1}	ν , см^{-1}	симметрия	
		258–223, 199–190	2A2, 2E, 2A2, E	$tw(ZrF_K) + tw(ZrF(B))$ $tw(ZrF_M(P))$
	222 сл	211–40	6A2, A1, 11E	$\rho(ZrF_K)$ и $\rho(KP ZrOF_7)$
	198, 176 сп	194, 154	A1, A1	Решеточные $KP ZrOF_7$
		40–20	A1, A2, 2E	Трансляционные, вращательные

Относительные интенсивности: с – сильный; сп – средний; сл – слабый; ш – широкий.

Δ – треугольный фрагмент, Р – ребро, В – вершина, к, м – концевой, мостиковый атом.

* ν – валентные, δ – деформационные: δ_{sc} – ножничные, ω – веерные, tw – твист, ρ – маятниковые.

сти полосу с максимумом при 430 см^{-1} , в КР-спектре – при 418 см^{-1} . В эту же область попадает одно из колебаний симметрии A2, относящееся к растяжению вершинных мостиковых связей $\nu_{as}(ZrF_M(\Delta))$ в треугольных фрагментах, но оно имеет малую интенсивность в спектрах.

В рассчитанные частоты в области 373 – 320 см^{-1} основной вклад вносят деформационные колебания $\delta(ZrF_M(\Delta))$ (табл. 1). В экспериментальном спектре КР им соответствуют полосы с максимумами при ~ 374 , 352 и 322 см^{-1} . Аналогичные полосы при 377 и 359 см^{-1} проявляются в спектре соединения $Na_7Zr_6F_{31}$ с гексаядерными кластерами на основе трехчленных циклов [8].

Деформационные колебания $\omega(ZrF_K)$ с преимущественным вкладом изменения углов между концевыми связями и плоскостями треугольников $[Zr_3]$ лежат в области 276 – 262 см^{-1} . Наиболее КР-интенсивна из них полносимметричная (A1) комбинация с частотой 276 см^{-1} (табл. 1), в экспериментальном КР-спектре этому колебанию отвечает широкая интенсивная полоса с максимумом при $\sim 268 \text{ см}^{-1}$.

Ниже 200 см^{-1} в экспериментальном КР-спектре находятся решеточные колебания с максимумами при ~ 198 и 176 см^{-1} . В этой группе рассчитанных частот наиболее интенсивными являются моды при 194 , 154 см^{-1} , которые относятся к трансляционным движениям Zr-полиэдров соответственно по двум направлениям: в слое (в плоскости ab) и между слоями (вдоль оси c). Колебания вызваны изменениями углов

ZrF_MZr связей между Zr-полиэдрами в гексаядерной группировке.

Отметим, что в спектрах ряда изоструктурных соединений $A_2Zr_3OF_{12}$ ($A = K^+$, Rb^+ , NH_4^+) проявляется влияние второй координационной сферы на анион. Высокочастотное положение полос в ИК-спектре $K_2Zr_3OF_{12}$ (527 , 482 , 430 и 397 см^{-1}) по сравнению с $(NH_4)_2Zr_3OF_{12}$ (519 , 475 , 428 и 393 см^{-1}) (рис. 4, спектр 7) и $Rb_2Zr_3OF_{12}$ (519 , 475 , 430 и 387 см^{-1}) [27] свидетельствует о более низкой энергии связи анионного комплекса с катионами K^+ .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нагреванием водной суспензии $KZrF_5$ получен оксофторидоцирконат состава $K_2Zr_3OF_{12}$. Изучены его термические свойства. Установлено, что синтезированные образцы $K_2Zr_3OF_{12}$ содержат адсорбированную влагу. Ее количество зависит от температуры и влажности воздуха. Показано, что при нагревании вода удаляется постепенно в большом интервале температур (150 – 400°C). Образующееся безводное соединение $K_2Zr_3OF_{12}$ при ~ 300 – 400°C неустойчиво по отношению к парам воды, что приводит к его частичному пирогидролизу. При полном гидролитическом разложении соединения при 620°C образуется преимущественно смесь моноклинных фаз K_2ZrF_6 и ZrO_2 при небольшом содержании кубической фазы K_3ZrF_7 .

Проанализированы и систематизированы экспериментальные ИК- и КР-спектры оксофторидоцирконата $K_2Zr_3OF_{12}$ и продуктов его на-

гревания. На основании результатов квантово-химических расчетов колебательного спектра модельного кластера $[K_9Zr_6O_4F_{30}]^{5-}$ определено положение полос аниона. Выделены диапазоны характеристических полос отдельных структурных фрагментов гексаядерной группировки $[Zr_6OF_{30}]$ и частоты колебаний мостикового атома кислорода фрагмента $Zr_3(\mu_3-O)$.

Прослежено влияние природы внешнесферного катиона на колебательные спектры $A_2Zr_3OF_{12}$ ($A = K^+, Rb^+, NH_4^+$). Отмечено, что положение некоторых полос зависит от размера катиона и испытывает закономерный высокочастотный сдвиг в ряду Rb^+, NH_4^+, K^+ .

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки (государственное задание FWFN(0205)-2024-0003).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Koller D., Muller B.D.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2002. V. 628. P. 575.
[https://doi.org/10.1002/1521-3749\(200203\)628:3%3C575::AID-ZAAC575%3E3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/1521-3749(200203)628:3%3C575::AID-ZAAC575%3E3.0.CO;2-L)
2. *Mansouri I., Avignant D.* // *J. Solid State Chem.* 1984. V. 51. P. 91.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(84\)90319-0](https://doi.org/10.1016/0022-4596(84)90319-0)
3. *Войт Е.И., Диденко Н.А., Гайворонская К.А.* // Опт. спектроскопия. 2018. Т. 124. № 3. С. 333.
<https://doi.org/10.21883/OS.2018.03.45654.26317>
4. *Saada M.A., Hemon-Ribaud A., Maisonneuve V. et al.* // *Acta Crystallogr., Sect. E*. 2003. V. 59. P. i131.
<https://doi.org/10.1107/S1600536803018567>
5. *Underwood C.C.* Hydrothermal chemistry, crystal structures, and spectroscopy of novel fluorides and borates, All Dissertations 1145. 2013. P. 199.
https://tigerprints.clemson.edu/all_dissertations/1145
6. *Shannon R.D.* // *Acta Crystallogr., Sect. A*. 1976. V. 32. P. 751.
<https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
7. *Underwood C.C., McMillen C.D., Kolis J.W.* // *J. Chem. Crystallogr.* 2015. V. 45. P. 445.
<https://doi.org/10.1007/s10870-015-0613-z>
8. *Burns J.H., Ellison R.D., Levy H.A.* // *Acta Crystallogr., Sect. B*. 1968. V. 24. № 2. P. 230.
<https://doi.org/10.1107/S0567740868002013>
9. *Zhurova E.A., Maximov B.A., Simonov V.I. et al.* // *Kristallografiya*. 1996. V. 41. P. 433.
<http://dx.doi.org/10.1134/1.170440>
10. *Avignant D., Mansouri I., Cousseins J.C. et al.* // *Mater. Res. Bull.* 1982. V. 17. P. 1103.
11. *Войт Е.И., Слободюк А.Б., Диденко Н.А.* // Опт. спектроскопия. 2019. Т. 126. № 2. С. 147.
<https://doi.org/10.21883/OS.2019.02.47196.233-18>
12. *Войт Е.И., Диденко Н.А., Галкин К.Н.* // Опт. спектроскопия. 2015. Т. 118. № 1. С. 97.
<https://doi.org/10.7868/S0030403415010262>
13. *Dracopoulos V., Vagelatos J., Papatheodorou G.N.* // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2001. V. 7. P. 1117.
<https://doi.org/10.1039/B008433F>
14. *Hruska B., Netriova Z., Vaskova Z. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 791. P. 45.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.200>
15. *Давидович Р.Л., Кайдалова Т.А., Левчишина Т.Ф., Сергиенко В.И.* Атлас инфракрасных спектров поглощения и рентгенометрических данных комплексных фторидов металлов IV и V групп. М.: Наука, 1972. С. 250.
16. *Диденко Н.А., Войт Е.И.* // Опт. спектроскопия. 2023. Т. 131. № 3. С. 354.
<https://doi.org/10.21883/OS.2023.03.55385.449222>
17. *Li C., Wen T., Liu K. et al.* // *Inorg. Chem.* 2021. V. 60. P. 14382.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c02176>
18. *Chen X., Fu H., Wang C.* // *J. Mol. Liq.* 2021. V. 342. P. 117476.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117476>
19. *Lin F.-Q., Dong W.-Sh., Liu C.-L. et al.* // *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2009. V. 335 P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.10.014>
20. *Годнева М.М., Мотов Д.Л.* Химия подгруппы титана. Сульфаты, фториды, фторосульфаты из неводных сред. М.: Наука, 2006. С. 302.
21. *Годнева М.М., Мотов Д.Л.* Химия фтористых соединений циркония и гафния. Л.: Наука, 1971. С. 107.
22. *Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al.* // *J. Comput. Chem.* 1993. V. 14. P. 1347.
<https://doi.org/10.1002/jcc.540141112>
23. *Leblanc M., Maisonneuve V., Tressaud A.* // *Chem. Rev.* 2015. V. 115. № 2. P. 1191.
<https://doi.org/10.1021/cr500173c>
24. *Макатун В.Н.* Химия неорганических гидратов. Минск: Наука и техника, 1985. С. 246.
25. *Seki T., Chiang K.Y., Yu C.X. et al.* // *J. Phys. Chem. Lett.* 2020. V. 11. № 19. P. 8459.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.0c01259>
26. *Sengupta A.K., Bhattacharyya U.* // *J. Fluorine Chem.* 1990. V. 46. № 2. P. 229.
[https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(00\)80992-6](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(00)80992-6)
27. *Войт Е.И., Диденко Н.А.* // Сб. тр. XX Междунар. конф. “Спектроскопия координационных соединений”. Туапсе, 2024 г. С. 85.

STRUCTURE AND THERMAL BEHAVIOR OF THE POTASSIUM OXOFLUORIDOZIRCONATE $K_2Zr_3OF_{12}$

E. I. Voit^a, * N. A. Didenko^a

^a Institute of Chemistry, Far East Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, 690022 Russia

*e-mail: evoit@ich.dvo.ru

By heating an aqueous suspension of $KZrF_5$, oxofluoridozirconate of the composition $K_2Zr_3OF_{12}$ was prepared and its structure and thermal decomposition were performed by DTA-TGA, XRD, IR and Raman spectroscopy. During the complete hydrolytic decomposition of $K_2Zr_3OF_{12}$ at 620°C, a mixture of monoclinic phases K_2ZrF_6 and ZrO_2 is predominantly formed. Experimental IR and Raman spectra of oxofluoridozirconate $K_2Zr_3OF_{12}$ and its heating products were performed, systematized and analyzed. Based on the results of quantum-chemical calculations, bands in the experimental spectra were assigned.

Keywords: complex zirconium fluorides, potassium oxofluoridozirconate, vibrational spectroscopy