

## 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<sup>а</sup>, \*, Н. А. Диденко<sup>а</sup><sup>а</sup>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: IWPUNH

## ВВЕДЕНИЕ

Оксофторидоцирконат  $K_2Zr_3OF_{12}$  относится к семейству соединений с общей формулой  $A_2M_3OF_{12}$  ( $A = Rb^+, Ti^+, NH_4^+$ ;  $M = Zr^{4+}, Hf^{4+}$ ) [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  $A_2M_3OF_{12}$  ( $A = K^+, Rb^+, Ti^+, NH_4^+$ ;  $M = Zr^{4+}, Hf^{4+}$ ) относится конденсация  $M^{IV}$ -многогранников в кластеры типа  $M_6X_{34}$  ( $X = F^-, O^{2-}$ ), а также форма вхождения кислорода с образованием группировки  $[M_3O]$ , центрированной тридентатно-мостиковым атомом O ( $\mu_3$ -O).

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

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 допированных 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  $TiF_4-ZrF_4-ZrO_2$  [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 термоллиза 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 фторидометаллатов 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 гексаядерными 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  $669\text{ см}^{-1}$ , 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  $120^\circ\text{C}$ .

Согласно данным работы [21],  $KZrF_5$  имеет относительно низкую растворимость в воде (0.94 мас. % при  $25^\circ\text{C}$ ). Соединение  $K_2Zr_3OF_{12}$  было получено в результате водного гидролиза соли  $KZrF_5$  при кипячения ее водной суспензии в течение 1 ч. По окончании раствор 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 MOM 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-

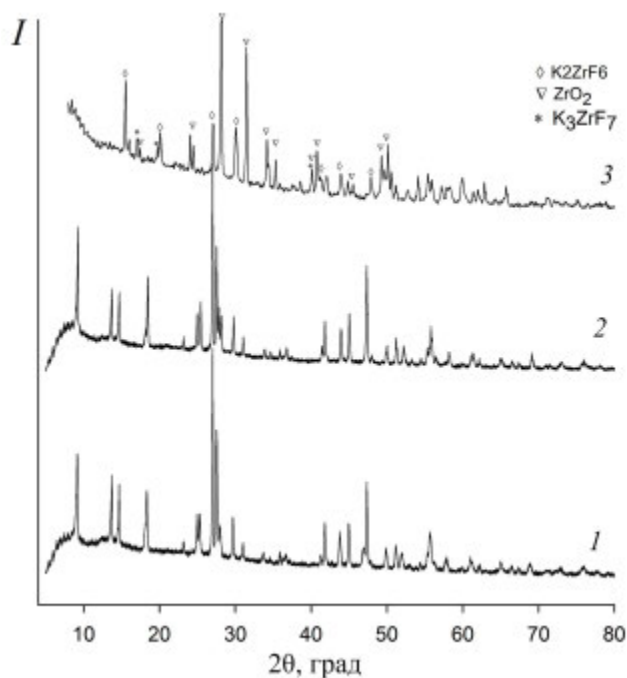


Рис. 1. Рентгенограммы соединения  $K_2Zr_3OF_{12}$  (экспериментальная (1)) и продуктов его нагревания до  $400^\circ\text{C}$  (2) и  $620^\circ\text{C}$  (3).

рах Stoe Stadi P ( $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ , Ge-монокроматор) и Bruker D8 Advance ( $\text{CuK}_{\alpha}$ -излучение, графитовый монокроматор). Для получения информации о составе продуктов использовали банк порошковых данных PDF-2.

ИК-спектры записывали в области  $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$  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,  $\lambda = 1064 \text{ нм}$ ) с разрешением  $4 \text{ см}^{-1}$ .

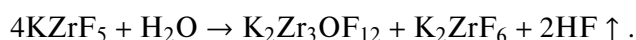
Для отнесения полос в спектрах  $\text{K}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$  проведены квантово-химические расчеты с использованием пакета программ GAMESS [22]. Расчеты выполнены в рамках теории функционала локальной плотности в сочетании с обменно-корреляционным потенциалом B3lyp. Для атомов Zr(IV) и K использован базисный набор LANL2DZ с остовным 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

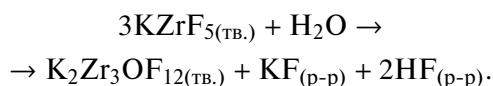
### Термическое поведение исходного соединения

#### $\text{KZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$

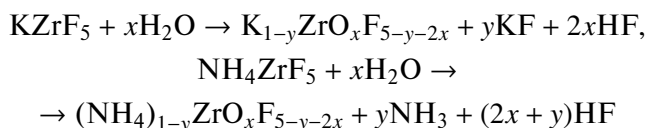
Исследование термического разложения соединения  $\text{KZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  показало, что в условиях динамического нагрева до  $400^\circ\text{C}$  (на дериватографе) в атмосфере воздуха (относительная влажность 30%), по данным РФА, образуются смеси  $\text{K}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$  и  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  (монокл., карта № 00-044-0843(I)), т.е. для  $\text{KZrF}_5$ , в отличие от  $\gamma\text{-NH}_4\text{ZrF}_5$  [3, 11], процесс пирогидролиза протекает с диспропорционированием по реакции:



Экспериментальная суммарная убыль массы равна 10.0% ( $\Delta m = 9.67\%$ ). Монофазный продукт  $\text{K}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$  был получен методом гидролитического разложения соли по схеме:



В этом случае молярное отношение исходных компонентов (3 : 1) в реакциях твердофазной конверсии  $\text{AZrF}_5$  в целевой продукт  $\text{A}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$  одинаково для солей калия и аммония [3]. Процесс гидролиза происходит одновременно с потерей  $\text{KF}$  ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) и уменьшением отношения  $\text{F/Zr} < 5$  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  $\text{A}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$ . Соединения  $\text{A}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$  можно рассматривать как производные от фазы  $\text{A}_2\text{Zr}_3\text{F}_{14}$  ( $\text{F/Zr} = 4.66$ ), в которой два атома F замещены на один атом O.

Следует отметить, что в системе  $\text{ZrO}_2\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--KF--H}_2\text{O}$  при отношениях  $\text{KF/Zr} \sim 4\text{--}5$  в области разбавленных по Zr(IV) растворов отмечено образование гидролизной фазы уточненного состава  $\text{K}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$  [19], которой сначала ошибочно была приписана формула  $\text{K}_3\text{Zr}_4(\text{OH})_3\text{F}_{16} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (рентгенометрические данные – карта 00-039-0567(Q)).

### Рентгеноструктурный анализ

Структура соединения  $\text{K}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$  (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ;  $a = 7.688(9)$ ,  $c = 28.87 \text{ \AA}$ ;  $Z = 6$ ) состоит из полиэдров  $[\text{ZrOF}_7]$  и катионов  $\text{K}^+$  [4]. Длины связей  $\text{Zr--F}$  в многограннике лежат в интервале  $1.997\text{--}2.237 \text{ \AA}$ . Ион  $\text{O}^{2-}$  окружен тремя атомами Zr с образованием группы  $[\text{Zr}_3\text{O}]$ , центрированной тридентатно-мостиковым атомом O ( $\mu_3\text{-O}$ ). Особенностью группы является незначительное отклонение ( $0.34 \text{ \AA}$ ) атома  $\mu_3\text{-O}$  от плоскости  $[\text{Zr}_3]$ .

Атомы Zr в трехъядерных фрагментах  $[\text{Zr}_3\text{O}]$  структуры  $\text{K}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$  между собой еще попарно связаны вершинными мостиковыми атомами фтора ( $\text{F}_\text{м}$ ). Таким образом, три Zr-полиэдра, имеющие один общий атом O и три вершинные  $\text{F}_\text{м}$ -связи, образуют тримерное кольцо  $[\text{Zr}_3\text{OF}_{18}]$ . Соединенные между собой через общие вершины тримеры  $[\text{Zr}_3\text{OF}_{18}]$  образуют бесконечные отдельные слои в плоскости  $ab$  (рис. 2).

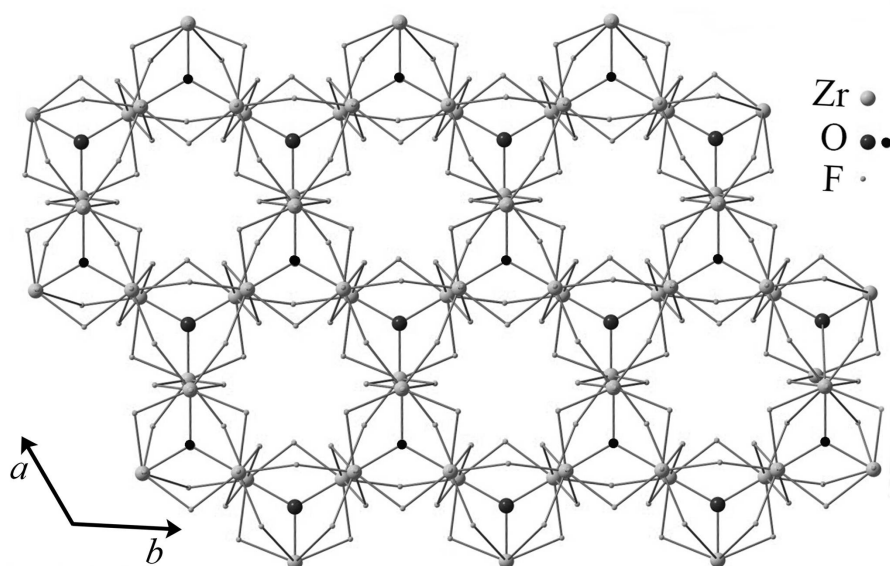


Рис. 2. Фрагмент бислоя анионной подрешетки  $K_2Zr_3OF_{12}$ .

В слое также можно выделить тримерные кольца  $[Zr_3F_{18}O_3]$ , составленные из трех Zr-полиэдров.

В структуре соседние анионные слои взаимно сдвинуты таким образом, что фрагменты  $[Zr_3OF_{18}]$  и  $[Zr_3F_{18}O_3]$  из разных монослоев соединяются вдоль оси с тремя общими ребрами F—F, образуя гексадерные фрагменты  $[Zr_6O_4F_{30}]$ . В результате шесть атомов Zr формируют тригонально-призматическую геометрию. Наличие мостика  $\mu_3$ -O, стягивающего атомы Zr, способствует уменьшению расстояния Zr...Zr (3.49 Å) в циклическом тримере  $[Zr_3OF_{18}]$  гексамерного фрагмента. В тримере  $[Zr_3F_{18}O_3]$  без центрального мостикового атома O расстояния Zr...Zr равны 4.198 Å. Связанные гексадерные кластеры  $[Zr_6O_4F_{30}]$  образуют бесконечные бислои  $[Zr_3OF_{12}]_\infty$ , 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  $K^+$  (K3, K2), а в пустотах анионных слоев встроены катионы K1.

#### Термический анализ

Образцы  $K_2Zr_3OF_{12}$ , 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 ( $\Delta m$ ) 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-

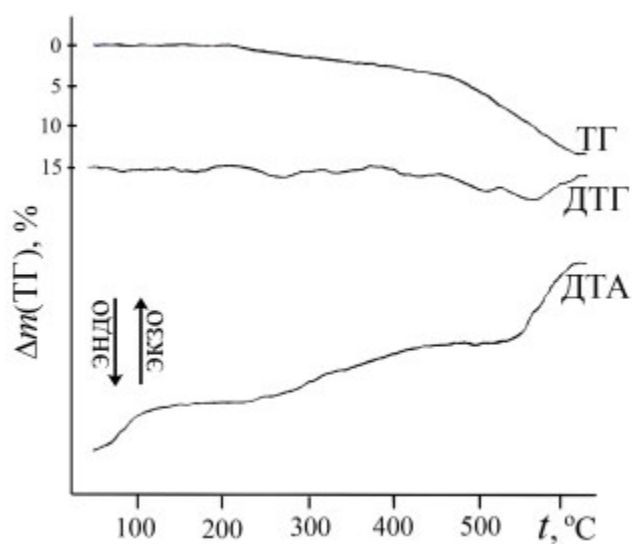


Рис. 3. Термоаналитические кривые соединения  $K_2Zr_3OF_{12}$ .

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

Рентгенограмма продукта нагревания  $K_2Zr_3OF_{12}$  до  $400^\circ\text{C}$  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).

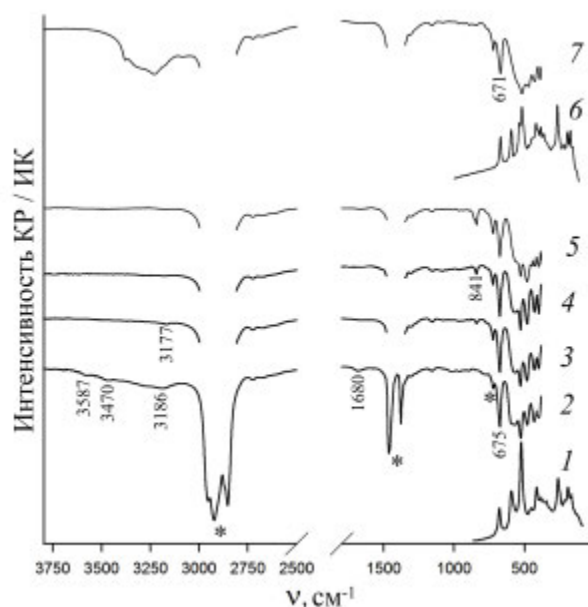
Разложение на воздухе безводного образца с заметной скоростью наблюдается при нагревании  $>400^\circ\text{C}$ , что сопровождается широким эндотермическим эффектом на кривой ДТА и связано с процессом пирогидролиза влагой воздуха (относительная влажность  $\sim 20\%$ ). Суммарная убыль массы при  $620^\circ\text{C}$  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 оксофторидоцирконата 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  $150\text{--}400^\circ\text{C}$ , составляет  $\sim 0.8$  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  $635^\circ\text{C}$  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  $\nu(\text{OH})$  молекул  $H_2O$  видна широкая полоса небольшой интенсивности при  $3186\text{ см}^{-1}$  с двумя слабыми относительно узкими максимумами при  $\sim 3578$  и  $\sim 3470\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о наличии Н-связей различной прочности (рис. 4, спектр 2). Вероятно, более узкие полосы  $\nu(\text{OH})$  относятся к одиночным молекулам

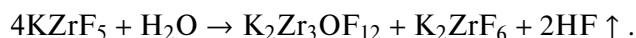


**Рис. 4.** Колебательные спектры соединения  $K_2Zr_3OF_{12}$ : КР (1), ИК (2). ИК-спектры пропускания продуктов нагревания  $K_2Zr_3OF_{12}$  до  $300^\circ\text{C}$  (3),  $400^\circ\text{C}$  (4) и  $KZrF_5$  до  $400^\circ\text{C}$  (5). Спектры соединения  $(NH_4)_2Zr_3OF_{12}$ : КР (6), ИК (7). \*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  $\delta(\text{HOH})$  ( $\sim 1680\text{ см}^{-1}$ ).

По данным ИК-спектроскопии, нагретый до  $300^\circ\text{C}$  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 Н-связей, с максимумами при  $\sim 3177$  ( $\nu(\text{OH})$ ) и  $\sim 1675\text{ см}^{-1}$  ( $\delta(\text{HOH})$ ). При нагревании образца ( $t \geq 300^\circ\text{C}$ ) полосы  $\nu(\text{OH})$  и  $\delta(\text{HOH})$  исчезают (рис. 4, спектр 4), однако появляется новая полоса небольшой интенсивности с максимумом при  $841\text{ см}^{-1}$ , характерная для валентных колебаний  $\nu_{\text{as}}(\text{ZrOZr})$  [26]. По-видимому, в анионной подрешетке  $K_2Zr_3OF_{12}$  происходит частичное изоморфное замещение фтора на кислород. Такая же полоса с максимумом при  $841\text{ см}^{-1}$  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  $700\text{--}400\text{ см}^{-1}$  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  $700\text{ см}^{-1}$  были проведены квантово-химические расчеты. Первоначально была найдена оптимальная геометрия кластера  $[\text{K}_9\text{Zr}_6\text{O}_4\text{F}_{30}]^{5-}$  ( $\text{C}_{3v}$ ) при замороженных в кристаллографических положениях внешнесферных катионах  $\text{K}^+$ . Оптимизированные геометрические параметры гексадерной 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 O (табл. 1).

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

Согласно расчетным данным, наиболее интенсивные ИК- и КР-колебания вдоль оси  $c$  имеют симметрию  $A_1$ . К группам с симметрией  $A_1$ ,  $E$  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 ( $\Delta$ ).

Наборы мод, включающие симметрию  $A_2$ ,  $E$ , описывают колебания атомов в плоскости  $ab$ , это валентные колебания ( $\Delta$ ) и  $\text{Zr}\text{--F(B)}$  (рис. 5). Однако колебания с симметрией  $A_2$  в ИК- и КР-спектрах малоактивны или неактивны.

Исходя из результатов расчета, мода при  $683\text{ см}^{-1}$  (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)  $\text{см}^{-1}$

(рис. 4). В ряду изоструктурных соединений  $\text{K}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}\text{--}(\text{NH}_4)_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}\text{--Rb}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$  наблюдается закономерное смещение полосы  $\nu(\text{ZrO})$  в низкочастотную область  $675 \rightarrow 671\text{ см}^{-1}$  (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  $400\text{ см}^{-1}$  ( $A_1$ ) (табл. 1). В экспериментальных спектрах к этому колебанию можно отнести полосы при  $397$  (ИК) и  $392$  (КР)  $\text{см}^{-1}$ .

Группа рассчитанных частот в диапазоне  $630\text{--}470\text{ см}^{-1}$  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  $630\text{--}489\text{ см}^{-1}$  и  $\nu_{as}(\text{ZrF}_7\text{O})$  при  $526\text{--}470\text{ см}^{-1}$ , из них наиболее интенсивными являются полосы симметрии  $A_1$ . В экспериментальных спектрах им соответствуют полосы при  $596$  и  $526\text{ см}^{-1}$  (КР) и  $567$ ,  $527$  и  $480\text{ см}^{-1}$  (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  $432\text{ см}^{-1}$  (табл. 1). В экспериментальном ИК-спектре к ней можно отне-

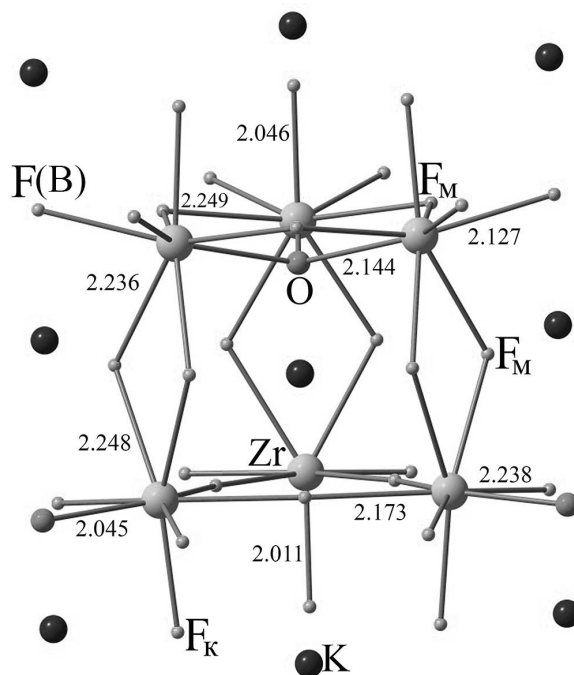


Рис. 5. Равновесная геометрия модельного кластера  $[\text{K}_9\text{Zr}_6\text{O}_4\text{F}_{30}]^{5-}$  ( $\text{C}_{3v}$ ).

**Таблица 1.** Экспериментальное положение полос ( $\text{см}^{-1}$ ) в спектрах  $\text{K}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$ , рассчитанные частоты ( $\text{см}^{-1}$ ) 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


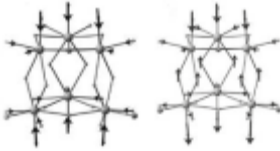
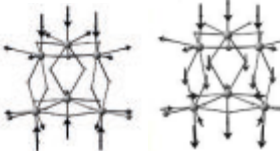
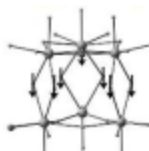

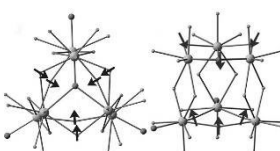
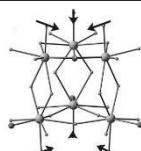
Эксперимент $\text{K}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$		Расчет $[\text{K}_9\text{Zr}_6\text{O}_4\text{F}_{30}]^{5-} (\text{C}_{3v})$		Отнесение*	
ИК, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$	КР, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	симметрия		
675 ср	680 ср	683	$E$	$\nu(\text{ZrO})$	
567 ш ср 527 с	596 ср	630, 599, 521	$E$ , $A1, A1$	$\nu_s$ в КП $\text{ZrOF}_7$ преимущественно $\nu(\text{ZrF}_K)$	
480 с	526 с	526, 470, 489, 481	$A1, A1$ , $E, E$	$\nu_{as}$ в КП $\text{ZrOF}_7$ преимущественно $\nu(\text{ZrF}_K)$	
430 ср	456 сл 418	464, 460 432, 402 324, 319	$A1, E$ $A1, E$ $A2, E$	$\Delta (\text{ZrF}_M(\text{P}))$ $\nu(\text{ZrF}_M(\text{P})) + \nu(\text{ZrF}_K)$ $\nu(\text{ZrF}_M(\text{P}))$	
		435, 389, 369	$E, E$ $A2$	$\nu_{as}(\text{ZrF}(\text{B})) +$ $\nu_{as}(\text{ZrF}_M(\Delta))$ $\nu_{as}(\text{ZrF}(\text{B}))$	
		407, 352, 402, 378	$A2, A2$ $E, E$	$\nu_{as}(\text{ZrF}_M(\Delta))$	
397 ср	392 сл	400	$A1$	$\delta(\text{Zr}_3\text{O}(\mu_3\text{-O})) +$ $\delta_{  }(\text{ZrF}_M(\Delta))$	
	374 352 347, 347 322	373, 354 356, 358 347, 347 322, 304	$A1, E$	$\delta_{  }(\text{ZrF}_M(\Delta)) + \omega(\text{B})$ $\delta_{  }(\text{ZrF}_M(\Delta))$ $\delta_{\perp}(\text{ZrF}_M(\Delta)) + \omega(\text{ZrF}_K)$ $\delta_{\perp}(\text{ZrF}_M(\Delta))$	
		330, 314, 294	$E, A1$ , $E$	$\omega(\text{ZrF}_M(\text{P})) + \omega(\text{ZrF}(\text{B}))$	
		295, 304	$A1, E$	$\rho(\text{ZrF}_M(\text{P})) + \rho(\text{ZrF}_K)$	
	268 с	276, 273, 269, 262 272	$A1, E$ , $A1, E$ $A1$	$\omega(\text{ZrF}_K) + \delta_{sc}(\text{ZrF}(\text{B}))$ $\delta_{sc}(\text{ZrF}(\text{B})) + \omega(\text{ZrF}_K)$	

Таблица 1. Окончание

Эксперимент $K_2Zr_3OF_{12}$		Расчет $[K_9Zr_6O_4F_{30}]^{5-}$ ( $C_{3v}$ )		Отнесение*	
ИК, $\nu$ , $cm^{-1}$	КР, $\nu$ , $cm^{-1}$	$\nu$ , $cm^{-1}$	симметрия		
		258–223, 199–190	$2A_2, 2E$ , $2A_2, E$	$tw(ZrF_K) + tw(ZrF(B))$ $tw(ZrF_M(P))$	
	222 сл	211–40	$6A_2, A_1, 11E$	$\rho(ZrF_K)$ и $\rho(КП ZrOF_7)$	
	198, 176 ср	194, 154	$A_1, A_1$	Решеточные КП $ZrOF_7$	
		40–20	$A_1, A_2, 2E$	Трансляционные, вращательные	

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

$\Delta$  – треугольный фрагмент, Р – ребро, В – вершина, к, м – концевой, мостиковый атом.

\*  $\nu$  – валентные,  $\delta$  – деформационные:  $\delta_{sc}$  – ножничные,  $\omega$  – веерные,  $tw$  – твист, р – маятниковые.

сти полосу с максимумом при  $430\text{ см}^{-1}$ , в КР-спектре – при  $418\text{ см}^{-1}$ . В эту же область попадает одно из колебаний симметрии  $A_2$ , 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  $373\text{--}320\text{ см}^{-1}$  основной вклад вносят деформационные колебания  $\delta(ZrF_M(\Delta))$  (табл. 1). В экспериментальном спектре КР им соответствуют полосы с максимумами при  $\sim 374$ ,  $352$  и  $322\text{ см}^{-1}$ . Аналогичные полосы при  $377$  и  $359\text{ см}^{-1}$  проявляются в спектре соединения  $Na_7Zr_6F_{31}$  с гексаэдрными 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  $276\text{--}262\text{ см}^{-1}$ . Наиболее КР-интенсивна из них полносимметричная ( $A_1$ ) комбинация с частотой  $276\text{ см}^{-1}$  (табл. 1), в экспериментальном КР-спектре этому колебанию отвечает широкая интенсивная полоса с максимумом при  $\sim 268\text{ см}^{-1}$ .

Ниже  $200\text{ см}^{-1}$  в экспериментальном КР-спектре находятся решеточные колебания с максимумами при  $\sim 198$  и  $176\text{ см}^{-1}$ . В этой группе рассчитанных частот наиболее интенсивными являются моды при  $194$ ,  $154\text{ см}^{-1}$ , 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 гексаэдрной 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  $397\text{ см}^{-1}$ ) по сравнению с  $(NH_4)_2Zr_3OF_{12}$  ( $519$ ,  $475$ ,  $428$  и  $393\text{ см}^{-1}$ ) (рис. 4, спектр 7) и  $Rb_2Zr_3OF_{12}$  ( $519$ ,  $475$ ,  $430$  и  $387\text{ см}^{-1}$ ) [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 ( $150\text{--}400^\circ\text{C}$ ). Образующееся безводное соединение  $K_2Zr_3OF_{12}$  при  $\sim 300\text{--}400^\circ\text{C}$  неустойчиво по отношению к парам воды, что приводит к его частичному пиролизу. При полном гидролитическом разложении соединения при  $620^\circ\text{C}$  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](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 комплексов 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., Baldrige 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. Макашун 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<sup>a</sup>, \* N. A. Didenko<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *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