

Н.А. ДИДЕНКО, Е.И. ВОЙТ, К.А. САЯНКИНА

Переход $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и характер структурных превращений

Изучено взаимодействие кристаллогидрата $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с парами воды из воздуха методами КР-спектроскопии и РФА. Показано, что соединение $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при 22–23 °С неустойчиво в атмосфере влажного воздуха ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,73\text{--}0,84$ кПа). Установлено, что в указанных условиях переход $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ происходит в две стадии. Вначале исходное соединение адсорбирует воду и образуется гидрат $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Далее гексагидрат довольно быстро «выветривается» до $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, что обусловлено наличием структурных искажений и дефектов кристаллической решетки высоководного соединения. Предложен возможный механизм структурных трансформаций при переходах $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Ключевые слова: комплексный фторид, фторидоцирконат, кристаллическая структура, кристаллогидрат, колебательный спектр.

Transition of $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ to $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and patterns of structural transformations. N.A. DIDENKO, E.I. VOIT, K.A. SAYANKINA (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

Interaction of crystalline hydrate of $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ with water vapors from the air was studied by methods of Raman spectroscopy and XRD. It is shown that the compound $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ at 22–23 °C is unstable in the atmosphere of moist air ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.73\text{--}0.84$ kPa). It has been found that under these conditions the transition of $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ takes place in two stages. At first, the starting compound adsorbs water and forms the hydrate $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. And then the hexahydrate dehydrates rather quickly to $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, due to the presence of structural distortions and defects in the crystal lattice of the high-water compound. A possible mechanism of structural transformations during $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ transitions is proposed.

Key words: complex fluoride, fluoridozirconate, crystal structure, crystalline hydrate, vibrational spectra.

Введение

Комплексные фториды циркония находят широкое применение при разделении Zr и Hf в целях получения соответствующих металлов электролизом расплавленных солей или металлокерамическим восстановлением активными металлами. Фторидоцирконаты используют в качестве добавок в черной и цветной металлургии при образовании коррозионностойких и прочных сплавов. Также во фторидных системах на основе ZrF_4 синтезированы фторидоцирконатные стекла, которые могут быть использованы там, где оксидные стекла непригодны [12].

К настоящему времени среди гексафторидоцирконатов наиболее полно исследованы соединения с одновалентными катионами M_2ZrF_6 (M – катион щелочного металла или аммония) [7]. В этой группе цирконатов наиболее четко проявляется зависимость структуры

ДИДЕНКО Нина Алексеевна – научный сотрудник, *ВОЙТ Елена Ивановна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, САЯНКИНА Ксения Анатольевна – младший научный сотрудник (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). *E-mail: evoit@ich.dvo.ru

Работа выполнена в рамках государственного задания № 0265-2020-0001 Института химии ДВО РАН.

от размера, заряда и природы внешнесферного катиона. В [10] изучена проводимость в гексафторидоцирконатах щелочных металлов и аммония, описаны ионные движения и фазовые переходы.

В отличие от гексафторосолей одновалентных катионов, образующихся в безводном состоянии, для гексасолей большинства двухвалентных катионов характерны кристаллогидраты. Взаимодействием раствора ZrO_2 с фторидами (либо другими солями) двухвалентных металлов в плавиковой кислоте получены высоководные гидраты $MZrF_6 \cdot nH_2O$ ($M = Mg, Mn, Ni, Zn, Co, Fe$). Для гексафторидоцирконатов Co, Ni, Fe величина n составляет 6 [6, 8], в случаях $Zn - 5$ и 6 [1], $Mn, Mg - 5$ [9, 11, 14], $Cu - 4$ [13]. Изотипные соединения $CuAF_6 \cdot 4H_2O$ и $ZnAF_6 \cdot 6H_2O$ ($A(IV) = Si, Ti, Sn, Zr, Hf$) образуют изоморфные ряды. Изоморфизм отмечается и в рядах пента- и гексагидратов фторидоцирконатов $MZrF_6 \cdot 5H_2O$ ($M = Mn, Mg, Zn$) и $MZrF_6 \cdot 6H_2O$ ($M = Zn, Ni$).

Безводные гексафторидоцирконаты $MZrF_6$ ($M(II) = Mg, Mn, Co, Ni, Zn$), получаемые твердофазным синтезом $ZrF_4 + MF_2$ при высоких температурах, обладают повышенной гигроскопичностью. Их гидратация водяными парами сопровождается образованием твердых фаз с разными гидратными числами. В связи с этим кристаллогидраты $MZrF_6 \cdot nH_2O$ с катионами Mg, Ni, Zn можно рассматривать как прекурсоры соответствующих безводных соединений, получаемых путем термической дегидратации аквафаз.

В работе [1] показано, что при термической дегидратации $ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$ происходит последовательное ступенчатое отщепление двух молекул H_2O , находящихся в трансположении октаэдрического комплексного катиона $Zn(H_2O)_6^{2+}$, с образованием промежуточных тетра- и дигидратов, а затем безводного соединения $ZnZrF_6$. Установлено, что при выдерживании на воздухе (с относительной влажностью 20–30 %) тетрагидрат в течение суток переходит в пентагидрат. Вопрос, каким образом происходит превращение $ZnZrF_6 \cdot 4H_2O \rightarrow ZnZrF_6 \cdot 5H_2O$, в указанном сообщении не рассматривался.

Для изучения влияния внешних воздействий на структуру вещества и динамику кристаллической решетки весьма эффективным инструментом являются методы колебательной спектроскопии. По изменению КР-спектров можно следить за фазовыми переходами и процессами структурной трансформации вещества в процессе гидролиза. Известно, что в КР-спектрах хорошо проявляются полосы, соответствующие колебаниям анионных мотивов комплексных соединений, что позволяет определить способ координации металла лигандами в структуре исследуемого вещества.

В представленной работе методами КР-спектроскопии и рентгеновской дифракции подробно исследованы взаимодействие твердофазного $ZnZrF_6 \cdot 4H_2O$ с парами воды и состав образующихся продуктов. На основе полученных данных рассмотрен характер структурных превращений при переходе $ZnZrF_6 \cdot 4H_2O \rightarrow ZnZrF_6 \cdot 5H_2O$.

Экспериментальная часть

Кристаллогидрат $ZnZrF_6 \cdot 4H_2O$ получен методом термической дегидратации гексагидрата при его нагревании на дериватографе со скоростью 2,5 град/мин до температуры 100 °С, убыль массы при этом составила 9,7 %. Выдерживание на воздухе (влажность 20–30 %, парциальное давление паров воды $p_{H_2O} = 0,73-0,84$ кПа) тетрагидрата в течение суток при комнатной температуре приводит к образованию $ZnZrF_6 \cdot 5H_2O$.

Регистрация КР-спектров $ZnZrF_6 \cdot 4H_2O$ и образующихся соединений проведена на спектрометре RFS100/S (лазер Nd:YAG, $\lambda = 1064$ нм) с разрешением 2 см⁻¹. Спектры записаны при комнатной температуре 22–23 °С с шагом 10 мин в течение 50 мин и через сутки.

Данные порошковой дифракции записаны с использованием «STOE STADI P» дифрактометра, оснащенного гониометром «на прохождение» ($CuK_{\alpha 1}$ -излучение, $\lambda = 1,5406$ Å, Ge(111)-монохроматор Йоханссона) и позиционно-чувствительным детектором. Индексирование рентгенограмм и уточнение параметров элементарных ячеек

проведено с помощью комплекса программ, входящего в состав WinXPOW (2008) (STOE & Cie (2008). WINXPOW. STOE & Cie, Darmstadt, Germany). Для регистрации кристаллических фаз компонентов был выбран фрагмент дифракционной картины ($10^\circ < 2\theta < 30^\circ$), содержащий интенсивные отражения этих фаз.

Результаты и обсуждение

В работе [1] методами колебательной спектроскопии изучено строение кристаллогидратов состава $\text{ZnZrF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 6-2$). Установлено, что соединения со значениями гидратного числа 6 и 4 содержат изолированные комплексные анионы ZrF_6^{2-} в структуре, а при $n = 5, 3, 2$ имеют полимерное строение комплексного аниона с объединением $[\text{ZrF}_8]$ -полиэдров по ребру. При четных значениях $n = 6, 4, 2$ в структурах кристаллогидратов присутствуют только молекулы воды, координированные катионом цинка, а при значениях $n = 5, 3$ в структурах наряду с внутрисферными (координированными) молекулами воды содержится кристаллизационная (внешнесферная) молекула воды.

В настоящем сообщении целесообразно рассмотреть особенности строения обсуждаемых кристаллогидратов $\text{ZnZrF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 5, 4$).

$\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Данное соединение характеризуется следующими параметрами электронной ячейки: a, b, c – соответственно 5,760(2), 10,377(4), 7,510(3) Å; $\beta = 106,543(2)^\circ$, пространственная группа (пр. гр.) $P2_1/c$, $Z = 2$ (CCDC код 1966239). Строительными единицами этой фазы являются октаэдрические анионы ZrF_6^{2-} и комплексные катионы $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$, которые, чередуясь, формируют бесконечные цепи вдоль направления $[1\ 0\ 1]$. При этом F-вершины Zr-полиэдров оказываются приближенными к атому Zn на расстояние 2,071 Å при длинах связей Zn–O 2,205–2,016 Å. В структуре соседние цепи изолированы друг от друга и объединены водородными связями O–H...F.

$\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. При комнатной температуре кристаллогидрат $\alpha\text{-ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в пр. гр. $C2/m$, $Z = 4$ (CCDC код 1963187) и характеризуется такими параметрами электронной ячейки: a, b, c – соответственно 15,5092(7), 7,4777(3), 8,7974(4) Å, $\beta = 123,641(1)^\circ$. Основу его структуры составляют бесконечные цепочки $[\text{ZrF}_6]_n^{2-}$, образованные из полиэдров $[\text{ZrF}_8]$ и объединенные общим ребром F...F. Катионы $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ обрамляют Zr-цепочки, образуя Zn–Zr ленты. Кристаллическая структура построена из таких разрозненных лент и одиночных молекул H_2O . Искаженные октаэдры $[\text{ZnF}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ имеют цис-форму, в экваториальной плоскости которой располагаются два атома F и две молекулы H_2O , а в аксиальных вершинах стоят две молекулы H_2O . Длины связей Zn–F и Zn–O равны соответственно 2,0389 и 2,028–2,166 Å.

Таким образом, в кристаллических решетках $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ реализуются разные геометрические изомеры катионного комплекса $\text{ZnF}_2(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$, что характерно только для соединений с катионами Zn^{2+} . Это, вероятно, связано с электронным строением Zn^{2+} , обеспечивающим возможность образования и стабилизацию указанных фаз. Исходя из структурных данных $\text{ZnZrF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 5, 4$), при одностадийном превращении тетра- в пентагидрат переход сопряжен с существенной перестройкой катионной, анионной под решеток и с включением дополнительной свободной молекулы H_2O .

Экспериментально установлено, что при увеличении времени контакта $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с парами воды из воздуха наблюдаются постепенные изменения КР-спектров (рис. 1) и дифрактограмм (рис. 2).

В КР-спектре исходного кристаллогидрата $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ проявляются полосы полносимметричного валентного $\nu_5\text{ZrF}$ при 595 см^{-1} ($A1g$) и деформационных колебаний δZrF $\sim 259, 222\text{ см}^{-1}$ ($B2g, Eg$) (рис. 1, а) [1]. На начальном этапе взаимодействия $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с H_2O на фоне полос, соответствующих тетрагидрату, заметно возникновение дополнительных полос при 585 см^{-1} ($A1g$) и 262 см^{-1} ($B2g$) (рис. 1, б). Анализ спектров показывает, что взаимодействие $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре с парами воды вначале

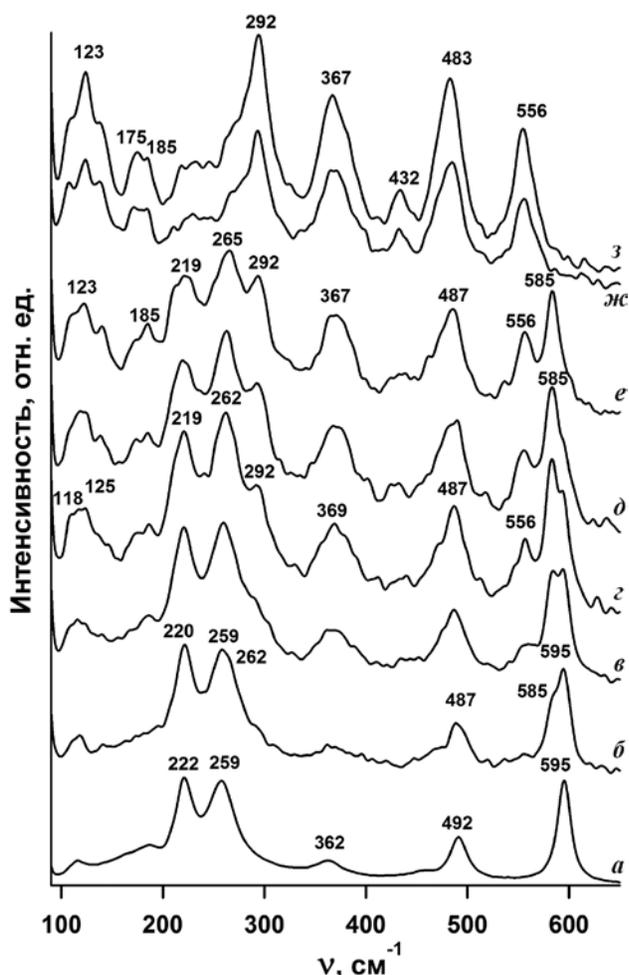
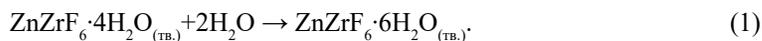


Рис. 1. КР-спектры соединения $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при контакте с парами воды из воздуха без выдержки во времени (*a*), с временным интервалом 10 мин (*b–e*), 24 ч (*ж*) и соединения $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (*з*)

сопровождается образованием промежуточного высоководного соединения $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ согласно реакции:



В указанных условиях регидратация происходит относительно быстро и идет накоплением количества фазы $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, в то время как концентрация исходного $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ уменьшается, что подтверждается изменением соотношения интенсивностей характеристических полос (рис. 1, *b–d*). В неравновесных условиях со временем соотношение сосуществующих фаз $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ изменяется с возрастанием доли последнего. При комнатной температуре и строго определенном давлении водяных паров в окружающем пространстве (давление диссоциации кристаллогидрата) может существовать равновесие:



Если кристаллогидрат находится на воздухе, где давление водяных паров меньше давления его диссоциации, то происходит постепенная потеря кристаллической воды –

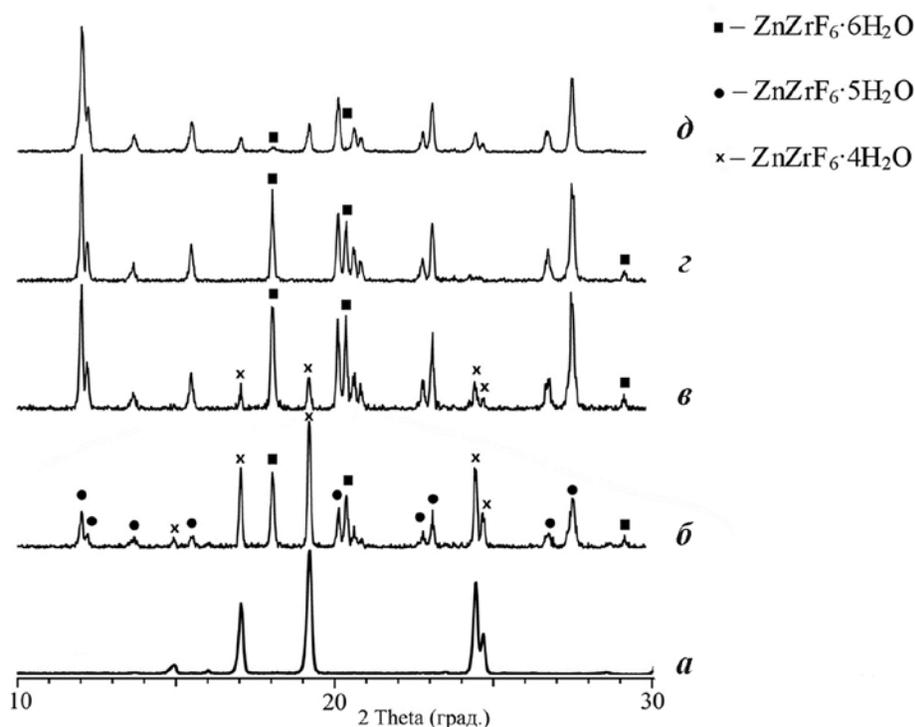


Рис. 2. Рентгенограммы соединения $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при контакте с парами воды из воздуха без выдержки во времени (а) и с временным интервалом 30 мин (б), 40 мин (в), 1 ч (д), 24 ч (е)

«выветривание» и равновесие реакции сдвигается вправо, что и отмечается в условиях эксперимента.

Начало образования кристаллогидрата $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ подтверждается появлением в спектрах полос валентных ν_{ZrF} (556 см^{-1} (A1g), 483 см^{-1} (B1g)) и интенсивного деформационного δ_{ZrF} при 292 см^{-1} колебаний (рис. 1, з). Ранее все характеристические полосы аниона в колебательных спектрах пентагидрата были идентифицированы [1], аналогичная цепочечная структура аниона с реберной связью полиэров $[\text{ZrF}_8]$ также реализована в изоструктурном соединении $\text{MgZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [9, 14].

Через 50 мин в КР-спектре зарегистрированы преимущественно полосы, соответствующие смеси пента- и гексагидратов (рис. 1, е), и только лишь спустя сутки зафиксирован полный переход в пентагидрат (рис. 1, ж). Для сравнения приведен спектр полученного кристаллизацией из раствора соединения $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1, з).

Таким образом, из приведенных данных следует, что переход $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ является двухстадийным: вначале в результате регидратации исходного тетрагидрата образуется промежуточный гексагидрат, последующее разложение (выветривание) которого с постепенной потерей молекулы H_2O дает $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

В аналогичных условиях в атмосфере воздуха были проведены рентгенографические исследования поведения соединения $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Приведенные рентгенограммы (рис. 2) сняты при последовательном увеличении времени выдержки образца.

Рентгенограмма исходного образца соответствует монофазе $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2, а). По истечении 30 мин отмечаются рефлексы преимущественно тетра-, гекса- и примеси пентагидрата (рис. 2, б), а через 40 мин – преимущественно линии гекса- и пентагидратов (рис. 2, в). Этот результат хорошо согласуется с данными колебательной спектроскопии (рис. 1). Через 1 ч на рентгенограмме присутствуют лишь линии, соответствующие фазам пента- и гексагидратов (рис. 2, д). При более длительном (20 ч) выдерживании исследуемого

образца на воздухе соотношение интенсивностей рефлексов двух фаз меняется в сторону образования пентагидрата. При выдерживании образца на воздухе в течение суток рентгенограмма соответствует преимущественно пентагидрату (рис. 2, *д*). Следует отметить, что с повышением влажности воздуха ($\rho_{\text{H}_2\text{O}} > 0,84$ кПа) в системе не происходит образования монофазы пентагидрата, а регистрируется смесь пента- и гексагидратов.

Анализ данных РСА показывает, что в случае регидратации $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ до $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ происходит структурное превращение, обратное наблюдаемому при переходе $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [1]. Перестройка структуры гексагидрата связана с отрывом двух молекул воды из противоположных вершин Zn-октаэдров, что приводит к объединению Zr- и Zn-октаэдров вдоль периода *c*. Его размер в гексагидрате, уменьшенный на величину длины связи $\text{H}(2) \cdots \text{F}(1) = 1,936(5)$ Å, входящую в состав водородной связи $\text{O}(1) - \text{H}(2) \cdots \text{F}(1)^{\text{ii}} (2,7508(9)$ Å), приблизительно равен периоду повторяемости $[1\ 0\ 1]$ ($8,060$ Å) в структуре тетрагидрата, в направлении которого распространяются Zr–Zn-цепи (рис. 3, *б*). В результате удаления молекул воды, находящихся в транс-положении в аквакатионе $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, осуществляется поворот октаэдров Zr и Zn вдоль оси 3-го порядка примерно на $50,21$ и $53,04^\circ$ соответственно. Периоды элементарной ячейки $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ могут быть получены из $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ преобразованиями: $a \approx [-2/3\ 2/3\ -1/3]$, $b \approx [-1\ 1\ 0]$, $c \approx [1/2\ 0\ 1/2]$. При переходе $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ молекулы H_2O вновь занимают освободившиеся ранее места, встраиваются в координационное окружение Zn в направлении $[1\ 0\ 1]$, разбивая Zr–Zn-цепи на мономерные комплексы $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ и $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (рис. 3, *а*). При этом каждый из полиэдров поворачивается вокруг своей оси, в итоге принимая наиболее энергетически выгодное взаимное пространственное расположение для формирования водородных связей между координированными молекулами H_2O и атомами F комплексных катионов и анионов.

Нестабильность при комнатной температуре образующегося по реакции 1 гексагидрата, вероятно, связана с несовершенством (дефектностью) его структуры, что повышает его реакционную способность и приводит к дальнейшей перестройке структуры (реакция 2) и образованию $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Ранее проведенное квантово-химическое исследование энергетической устойчивости анионных фтороцирконатных комплексов показало, что анионные

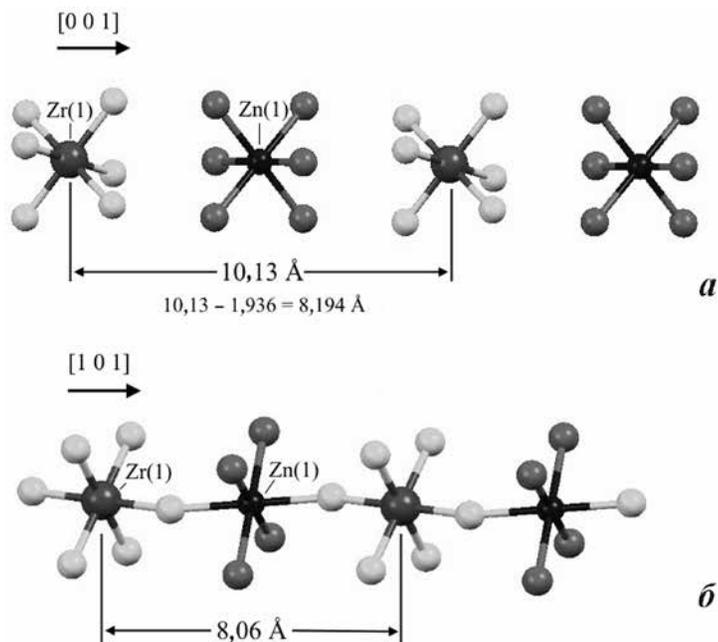


Рис. 3. Упаковка структурных единиц в кристаллах $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (*а*) и $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (*б*) вдоль направлений $[0\ 0\ 1]$ и $[1\ 0\ 1]$ соответственно

структурные мотивы со стехиометрическим соотношением F/Zr = 6 в виде изолированного аниона ZrF_6^{2-} и полимерной цепи из связанных по ребру многогранников $[ZrF_8]$ близки по энергии связи [2]. Близкая устойчивость указанных анионных мотивов и перестановка катионов в анионном множестве, связанная с дефектностью, обуславливает наличие двух фаз, например, как у Li_2ZrF_6 [15, 16]. Для Li_2ZrF_6 структурный фазовый переход наблюдается при повышении давления и, вероятно, увеличении количества дефектов в структуре. В работах [4, 5] отмечается образование из растворов систем $ZrO_2-H_2SO_4-HF-LiF-H_2O$ двухфазных поликристаллических осадков, содержащих одновременно гексагональную и моноклинную фазу Li_2ZrF_6 .

В промежуточном соединении $ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$ можно предположить дефектную структуру. В последующем превращении молекулы воды, испаряясь с поверхности соединения в местах, где они наименее прочно связаны (точечные дефекты, дислокации), образуют вакансии. Образование зародышей продукта разложения $ZnZrF_6 \cdot 5H_2O$ происходит в результате миграции молекул воды по поверхности и испарения их в тех местах, где на более ранних стадиях уже образовались вакансии. Таким образом, дегидратация $ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$ в «мягких» условиях (в результате выветривания) приводит к образованию $ZnZrF_6 \cdot 5H_2O$.

Несмотря на разницу в координационном окружении атомов циркония в структурах $ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$ и $ZnZrF_6 \cdot 5H_2O$, основные присущие Zr-цепям пентагидрата характеристики прослеживаются в гексагидрате (рис. 4). Сходство между двумя обсуждаемыми структурами позволяет предположить возможный механизм трансформации при переходе $ZnZrF_6 \cdot 6H_2O \rightarrow ZnZrF_6 \cdot 5H_2O$ согласно реакции 2. Видно, что в решетке гексагидрата распределение изолированных октаэдрических многогранников $[ZrF_6]$ вдоль направления $[2\ 2\ 2]$ имеет линейный характер, также как и в $ZnZrF_6 \cdot 5H_2O$ – распределение полимерных цепей, построенных из $[ZrF_8]$ -додекаэдров вдоль $[0\ 1\ 0]$ (рис. 4, а, в). Причем размер периода повторяемости вдоль $[2\ 2\ 2]$ в $ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$ (19,773 Å), уменьшенный на величину четырех связей – двух $H(2) \cdots F(1)^{ii} = 1,939(13)$ Å и двух $H(1) \cdots F(1)^i = 1,923(15)$ Å $\{O(1)-H(2) \cdots F(1)^{ii}$ и $O(1)-H(1) \cdots F(1)^i\}$ (12,049 Å), близок к расстоянию между четырьмя Zr-полиэдрами в пентагидрате (11,220 Å).

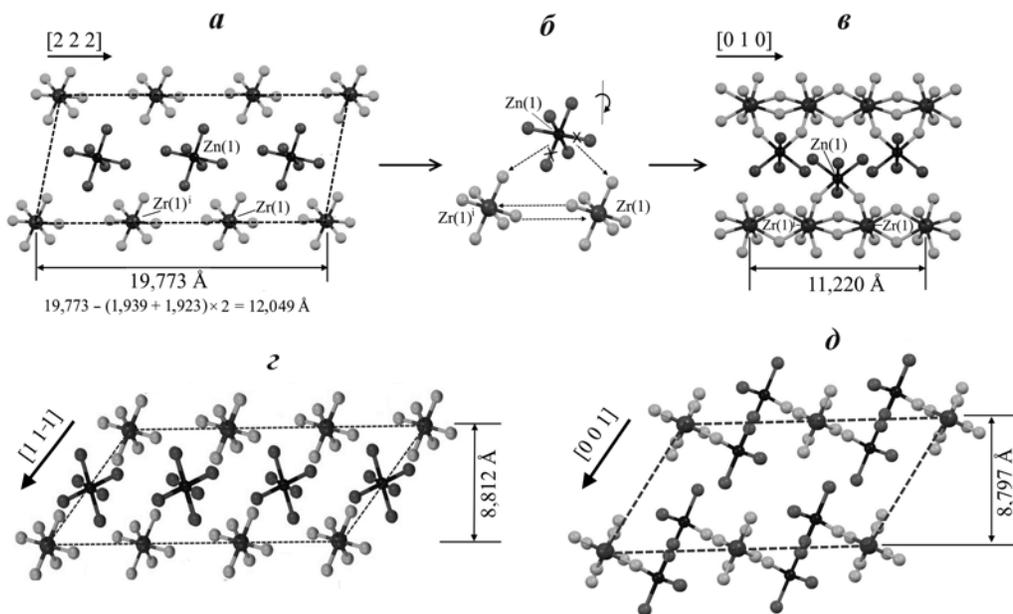


Рис. 4. Упаковка структурных единиц в кристаллах $ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$ вдоль направлений $[2\ 2\ 2]$ (а) и $[1\ 1\ -1]$ (с), в кристаллах $ZnZrF_6 \cdot 5H_2O$ вдоль направлений $[0\ 1\ 0]$ (в) и $[0\ 0\ 1]$ (д) и механизм начальной стадии перехода структуры $ZnZrF_6 \cdot 6H_2O$ в $ZnZrF_6 \cdot 5H_2O$ (б)

Вероятно, структурная трансформация при переходе $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ обусловлена на начальной стадии уходом двух молекул H_2O из рядом расположенных вершин Zn-многогранников (рис. 4, б, в). При этом только одна из молекул H_2O улетает в газовую фазу, а другая становится внешнесферной и стабилизирует кристаллическую решетку образующегося соединения. Для насыщения своей координационной ёмкости катионы Zn^{2+} включают в свою координацию атомы F из двух соседних полиэдров циркония (рис. 4, б). Расстояния Zr...Zr сокращаются, а перераспределение электронной плотности вокруг комплексного иона циркония приводит к увеличению его координационного числа от 6 до 8 с объединением координационных полиэдров в цепи, при этом стехиометрия (F/Zr = 6) сохраняется. С кристаллографической точки зрения такой путь преобразования структуры может быть описан как смещение $[\text{ZrF}_6]$ -октаэдров на $1/3$ вдоль направления $[2\ 2\ 2]$, что сопровождается изменением структурного мотива и вида Zr-полиэдров. Кроме того, период повторяемости $[1\ 1\ -1]$ в $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (8,812 Å) примерно равен периоду элементарной ячейки c в $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (8,797 Å) (рис. 4, з, д). Таким образом, периоды элементарной ячейки $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ могут быть получены из $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ следующими преобразованиями: $a \approx [1\ 2\ -1]$, $b \approx [2\ 2\ 2] \times 1/3$, $c \approx [1\ 1\ -1]$.

Проведенный анализ позволяет сделать вывод, что характер структурных превращений в процессе дегидратации $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ связан с преобразованием вида анионной подрешетки, изменением способа объединения катиона с анионом, с организацией армированных катионами Zr–Zr цепочек, с образованием анион-катионных лент и их стабилизацией системой водородных связей с внешнесферной молекулой воды. Вероятно, при кристаллизации $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ из раствора «работает» аналогичный механизм превращения $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при соблюдении определенных условий (содержании H_2O , pH раствора, наличии водоотнимающего агента). Так, в системе $\text{ZrO}_2\text{–H}_2\text{SO}_4\text{–HF–Zn}(\text{NO}_3)_2\text{–H}_2\text{O}$ при мольном отношении F/Zr = 6 и концентрации ≈ 15 мас.% ZrO_2 по границе раздела фаз отмечается одновременная кристаллизация соединений $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Из разбавленных по Zr растворов образуется монофаза $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а из концентрированных – $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [3].

Заключение

Показано, что соединение $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при 22–23 °C неустойчиво в атмосфере влажного воздуха ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,73\text{–}0,84$ кПа). Установлено, что в указанных условиях переход $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ является двухстадийным. Вначале исходное соединение адсорбирует воду и гидратируется с образованием $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Далее гексагидрат довольно быстро «выветривается» до $\text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, что связано с наличием структурных искажений и дефектов кристаллической решетки высоководного соединения.

При взаимных переходах $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в процессах дегидратации-гидратации показатель тесное структурное родство гидратов, проявляющееся, в частности, в одинаковом КЧ Zr и одинаковой структурной функции молекул H_2O . Характер структурных превращений в результате гидратации $\text{ZnZrF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ до $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ связан с разрывом Zr–Zn цепей и распадом на мономерные комплексы ZrF_6^{2-} и $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$.

Структурные превращения при переходе $\text{ZnZrF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnZrF}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ обусловлены преобразованием вида анионной подрешетки, организацией анион-катионных лент и включением кристаллизационной молекулы H_2O . Найдено сходство между двумя структурами и предложен возможный механизм структурной трансформации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Войт Е.И., Диденко Н.А., Гайворонская К.А., Герасименко А.В. Строение кристаллогидратов $\text{ZnZrF}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 6\text{–}2$) и ZnZrF_6 по данным колебательной спектроскопии // Оптика и спектроскопия. 2016. Т. 121, № 2. С. 248–259. DOI: 10.7868/S0030403416080237.

2. Войт Е.И., Войт А.В., Герасименко А.В., Сергиенко В.И. Энергетическая закономерность образования фторцирконатов // Журн. структур. химии. 2000. Т. 41, № 2. С. 255–262.
3. Годнева М.М., Мотов Д.Л., Кузнецов В.Я., Рыськина М.П. Фазаобразование в системах $ZrO_2-H_2SO_4-HF-Zn(NO_3)_2-H_2O$ // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49, № 7. С. 1198–1204.
4. Годнева М.М., Мотов Д.Л., Кузнецов В.Я. Фазаобразование в системе $ZrO_2-H_2SO_4-LiF(HF)-H_2O$ // Журн. неорган. химии. 2002. Т. 47, № 2. С. 312–318.
5. Годнева М.М., Мотов Д.Л. Химия подгруппы титана. Сульфаты, фториды, фторосульфаты из водных сред. М.: Наука, 2006. 302 с.
6. Давидович Р.Л., Левчишина Т.Ф., Кайдалова Т.А., Буслаев Ю.А. Синтез и рентгенографическая характеристика фторцирконатов двухвалентных металлов // Неорган. материалы. 1970. Т. 6, № 3. С. 493–497.
7. Давидович Р.Л., Сергиенко В.И. Структурная химия комплексных фторидов титана(IV), циркония(IV) и гафния(IV). Владивосток: Дальнаука, 2016. 175 с.
8. Давидович Р.Л., Левчишина Т.Ф., Иванов С.Б. Термическая устойчивость фтороцирконатов и фторогафнатов двухвалентных металлов // Неорган. материалы. 1975. Т. 11, № 12. С. 2180–2184.
9. Диденко Н.А., Гайворонская К.А., Войт Е.И. и др. Синтез и исследование гексафтороцирконатов магния составов $MgZrF_6 \cdot nH_2O$ ($n = 5, 2, 0$) // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55, № 9. С. 1339–1346.
10. Кавун В.Я., Сергиенко В.И. Диффузионная подвижность и ионный транспорт в кристаллических и аморфных фторидах элементов IV группы и сурьмы(III). Владивосток: Дальнаука, 2004. 297 с.
11. Отрощенко Л.П., Давидович Р.Л., Симонов В.И. Кристаллическая структура пентагидрата гексафтороцирконата марганца // Координац. химия. 1978. Т. 4, № 9. С. 1416–1419.
12. Adam J.L. Fluoride glass research in France: fundamentals and applications // J. Fluor. Chem. 2001. Vol. 107, iss. 2. P. 265–270. – doi.org/10.1016/S0022-1139(00)00368-7.
13. Fischer J., Weiss R. Stéréochimies du zirconium et du cuivre dans les fluorozirconates de cuivre hydratés. I. Structure cristalline de $CuZrF_6 \cdot 4H_2O$ // Acta Cryst. 1973. Vol. B29, N 9. P. 1955–1957. – doi.org/10.1107/S0567740873005820.
14. Gerasimenko A.V., Gayvoronskaya K.A., Slobodyuk A.B., Didenko N.A. Magnesium hexafluoridozirconates $MgZrF_6 \cdot 5H_2O$, $MgZrF_6 \cdot 2H_2O$, and $MgZrF_6$: Structures, phase transitions, and internal mobility of water molecules // Z. Anorg. Allg. Chem. 2017. Vol. 643. P. 1785–1792. – http://dx.doi.org/10.1002/zaac.201700166.
15. Grzechnik A., Dmitriev V., Weber H.-P. Dilithium zirconium hexafluoride Li_2ZrF_6 at high pressures: A new monoclinic phase // J. Phys. Chem. Solids. 2005. Vol. 66. P. 1769–1774. – doi.org/10.1016/j.jpcs.2005.09.002.
16. Grzechnik A., Gesland J.-Y. Refinement of the crystal structure of dilithium zirconium hexafluoride, Li_2ZrF_6 , synthesized at 11GPa and 1063 K // Z. Kristallogr. NCS. 2003. Vol. 218. P. 3–4. – doi.org/10.1524/ncrs.2003.218.1.3.