

## 02 Изучение колебательных спектров и термического поведения фторидоцирконата натрия $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$

© Н.А. Диденко, Е.И. Войт

ФГБУН Институт химии Дальневосточного отделения РАН,  
690022 Владивосток, Россия

e-mail: evoit@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 27.12.2022 г.

В окончательной редакции 27.02.2023 г.

Принята к публикации 28.02.2023 г.

Методами дифференциального термического и термогравиметрического анализа (ДТА-ТГА), рентгенофазового анализа (РФА), колебательной спектроскопии исследованы строение и термическая устойчивость соединения  $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$  на воздухе в интервале температур 20–800°C. Подтверждено наличие фазового перехода в высокотемпературную модификацию  $\alpha\text{-Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$  с динамически разупорядоченной структурой. Получены, систематизированы и обобщены данные инфракрасной спектроскопии (ИК), спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) соединения  $\beta\text{-Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$  и продуктов его разложения при нагревании. На основе результатов квантово-химических расчетов проведено отнесение полос в колебательных спектрах  $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$ .

**Ключевые слова:** комплексные фториды циркония, фторидоцирконаты натрия, термогравиметрия, колебательная спектроскопия.

DOI: 10.21883/OS.2023.03.55385.4492-22

### Введение

Среди комплексных фторидов циркония с катионами щелочных металлов и аммония менее изучены фторидоцирконаты натрия. В двойной системе  $\text{NaF-ZrF}_4$  установлено образование фторидоцирконатов натрия (ФЦН):  $\text{Na}_3\text{ZrF}_7$ ,  $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$ ,  $\text{Na}_2\text{ZrF}_6$ ,  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{F}_{11}$ ,  $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ ,  $\text{Na}_3\text{Zr}_4\text{F}_{19}$ , образующихся соответственно при мольных отношениях компонентов 3:1, 2.5:1, 2:1, 1.5:1, 1.15:1, 0.75:1 [1]. Из водных растворов системы  $\text{ZrF}_4\text{-NaF-H}_2\text{O}$  получены твердые фазы ФЦН:  $\text{NaZrF}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{ZrF}_6$ ,  $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$ ,  $\text{Na}_3\text{ZrF}_7$ , образование которых также происходит последовательно при увеличении содержания  $\text{NaF}$  в растворе [2].

К настоящему времени структурно охарактеризованы ФЦН состава  $\text{Na}_3\text{ZrF}_7$  (координационное число (КЧ)  $\text{Zr}=7$ ) [3],  $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$  (КЧ  $\text{Zr}=7$ ) [4,5],  $\gamma\text{-Na}_2\text{ZrF}_6$  (КЧ  $\text{Zr}=7$ ) (высокотемпературная фаза) [6],  $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$  ( $\text{Na}_6\text{Zr}_6\text{F}_{30}\cdot\text{NaF}$ ) (КЧ  $\text{Zr}=8$ ) [7]. Рентгеноструктурные исследования соединения  $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$  ( $\text{F/Zr}=5.16$ ) показали, что в структуре формируется трехмерная конструкция, отвечающая стехиометрии  $6(\text{NaZrF}_5)=\text{Na}_6\text{Zr}_6\text{F}_{30}$  с дополнительными ионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{F}^-$  (по одному на ячейку), т.е. соединение можно рассматривать как смешанную  $\text{Na}$ -соль. Понижение соотношения  $\text{F/Zr}$  от 7 до 5 во ФЦН приводит к последовательному переходу от островных к димерным и каркасным структурам. Необходимо отметить, что среди ФЦН отсутствуют соединения, в структуре которых  $\text{Zr}$ -полиэдры соединены своими вершинами и/или ребрами в непрерывную цепь из анионов.

Фторидоцирконаты состава  $\text{M}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$  ( $\text{F/Zr}=6.5$ ) образуются с катионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  (высокотемпературная фаза) [8]. Основу их анионной подрешетки составляют димеры  $[\text{Zr}_2\text{F}_{13}]^{5-}$ . В структурах других соединений с избыточными ионами фтора ( $\text{F/Zr(Hf)}>6.5$ ), таких как  $\text{Ag}_3\text{Hf}_2\text{F}_{14}$  ( $\text{Ag}_3\text{Hf}_2\text{F}_{13}\cdot\text{F}$ ) [9] и  $\text{ThZrF}_8$  ( $\text{Th}_2\text{Zr}_2\text{F}_{13}\cdot\text{F}_3$ ) [10], определены димерные комплексные анионы подобного состава  $[\text{Hf}_2\text{F}_{13}]^{5-}$  и  $[\text{Zr}_2\text{F}_{13}]^{5-}$ .

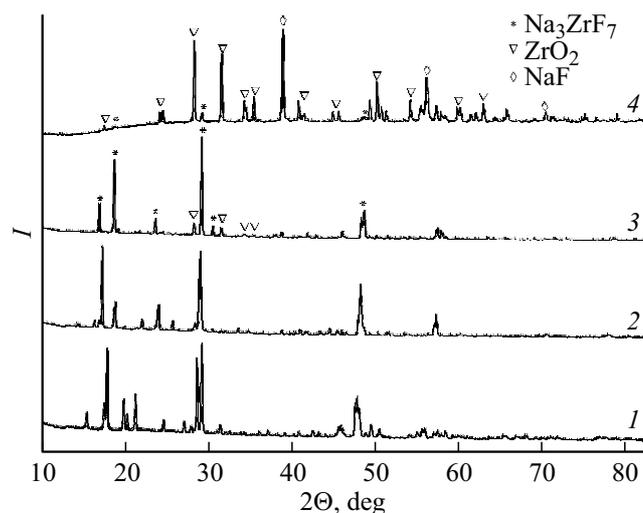
Соединение  $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$  образуется из расплава двойной системы  $\text{NaF-ZrF}_4$  по перитектической реакции ( $T=640^\circ\text{C}$ ). Как отмечено выше, эта соль является равновесной фазой и по отношению к водным растворам системы  $\text{NaF-ZrF}_4\text{-H}_2\text{O}$  [2]. Также при синтезе смешанно-лигандных фторидофосфатоцирконатов из водных растворов смесей  $\text{ZrO(NO}_3)_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-NaF(HF)-H}_2\text{O}$  при определенных условиях одной из сокристаллизующихся фаз является  $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$  [11].

Известные в настоящее время данные ИК спектроскопии для соединения  $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$ , а также описание термограммы не дают полного представления о его строении и термическом поведении [12].

В настоящей работе с целью уточнения, дополнения, систематизации и обобщения данных о строении, термической стабильности  $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$  проведено его комплексное исследование методами колебательной (ИК, КР) спектроскопии и термического анализа.

### Экспериментальная часть

Соединение  $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$  образуется при добавлении водного раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (5.2 г, 0.05 М) в 30 мл  $\text{H}_2\text{O}$



**Рис. 1.** Рентгенограммы соединения  $\beta\text{-Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$  (1) и продуктов его нагревания до температур 530 (2), 650 (3) и 800 °C (4).

к раствору  $\text{ZrO}_2$  (6.2 g; 0.05 M) в 30 ml 40% HF. Образовавшийся сразу же при смешивании компонентов осадок отфильтрован, на фильтре промыт ацетоном и высушен при комнатной температуре. Рентгенограмма полученного продукта идентична рентгенограмме фазы  $\beta\text{-Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$  (карта 00-049-0107 (Q)) (рис. 1, кривая 1). Хотя исходное отношение компонентов  $\text{Na}^+/\text{Zr}^{4+}$  при синтезе составляет 2:1, однако при этих условиях кристаллизуется фаза  $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$ , растворимость которой ниже, чем у  $\text{Na}_2\text{ZrF}_6$  [13]. Полученная Na-соль устойчива и не изменяется в процессе перекристаллизации из воды.

Термическое исследование образцов проведено на дериватографе Q-1000 MOM в атмосфере воздуха при скорости нагревания 5 deg/min. Навеска образцов составляла 200 mg. В качестве эталона использован прокаленный  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Рентгенодифракционные данные для синтезированных соединений были получены на дифрактометре „STOE STADI P“ ( $\text{CuK}\alpha_1$ -излучение,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ , Ge-монокроматор). Для получения информации о составе продуктов использовали банк порошковых данных PDF-2.

Инфракрасные (ИК) спектры получены в области 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  при комнатной температуре с использованием прибора IR-Affinity на окне KRS-5 для образцов, приготовленных в виде суспензии в вазелиновом масле. Спектры комбинационного рассеяния (КР) исследуемых соединений зарегистрированы с использованием раман-микроскопа WiTec alpha500 (длина волны лазера 532 nm). Спектры обсуждены в области 700–150  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующей колебаниям фторидоцирконатных анионов.

Для отнесения полос в спектрах  $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$  были проведены квантово-химические расчеты с использованием пакета программ GAMESS [14]. Расчеты выполнены в рамках теории функционала локальной плотности в сочетании с обменно-корреляционным потенциалом B3lyp.

Для атомов Zr(IV) и Na использован базисный набор LANL2DZ с остовным потенциалом и набор базисных функций 6311g(dp) для атомов F. 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 их обсуждение

### Рентгеноструктурный анализ

Первоначально кристаллическая структура  $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$  определена фотометодом с высоким фактором недостоверности (12.6%) [4], которая позже [5] уточнена дифрактометрическим методом на монокристалле. Соединение  $\beta\text{-Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$  кристаллизуется в моноклинной сингонии (пространственная группа  $C2/m$ ,  $a = 11.5600 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.4759 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.3989 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 97.361^\circ$ ,  $Z = 2$ ).

Кристаллическая решетка  $\beta\text{-Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$  образована изолированными комплексными анионами  $[\text{Zr}_2\text{F}_{13}]^{5-}$  и катионами  $\text{Na}^+$ . Димеры  $[\text{Zr}_2\text{F}_{13}]^{5-}$  построены из полиэдров  $\text{ZrF}_7$ , объединенных общей мостиковой ( $F_m$ ) вершиной. Среднее расстояние Zr-F в анионе  $[\text{Zr}_2\text{F}_{13}]^{5-}$  равно 2.042  $\text{ \AA}$ , а длина связи Zr- $F_m$  составляет 2.104  $\text{ \AA}$ . При объединении Zr-полиэдров по общей вершине расстояние Zr...Zr зависит от угла ZrFZr — чем ближе этот угол к  $180^\circ$ , тем больше расстояние между Zr. В димерном анионе  $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$  расстояние Zr...Zr составляет 4.208  $\text{ \AA}$ . В структуре комплексные анионы  $[\text{Zr}_2\text{F}_{13}]^{5-}$  окружены катионами  $\text{Na}^+$ , имеющими разные КЧ. Соединяясь, NaF-многогранники образуют каналы, в которых находятся димерные анионы  $[\text{Zr}_2\text{F}_{13}]^{5-}$ . Кристаллическая решетка стабилизируется за счет сильных ионных связей Na-F. Hf-аналог [15] изоструктурен  $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$ . Среднее расстояние Hf-F в димерном анионе  $[\text{Hf}_2\text{F}_{13}]^{5-}$  равно 2.054  $\text{ \AA}$ .

### Колебательная спектроскопия и термический анализ

Методы колебательной (ИК, КР) спектроскопии позволяют получить дополнительную информацию о строении исследуемого соединения, обнаружить наличие фазовых переходов (ФП) и идентифицировать продукты разложения [16,17]. Известно, что в ИК спектрах ниже 600  $\text{cm}^{-1}$  расположены полосы характеристических колебаний комплексных фторидоцирконатных анионов [18]. Экспериментальные ИК, КР-спектры исходного соединения  $\beta\text{-Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$  и продуктов его нагревания представлены на рис. 2.

Как показывают квантово-химические расчеты, изолированный высокозарядный ион  $[\text{Zr}_2\text{F}_{13}]^{5-}$  неустойчив — энергетически наиболее выгоден его распад

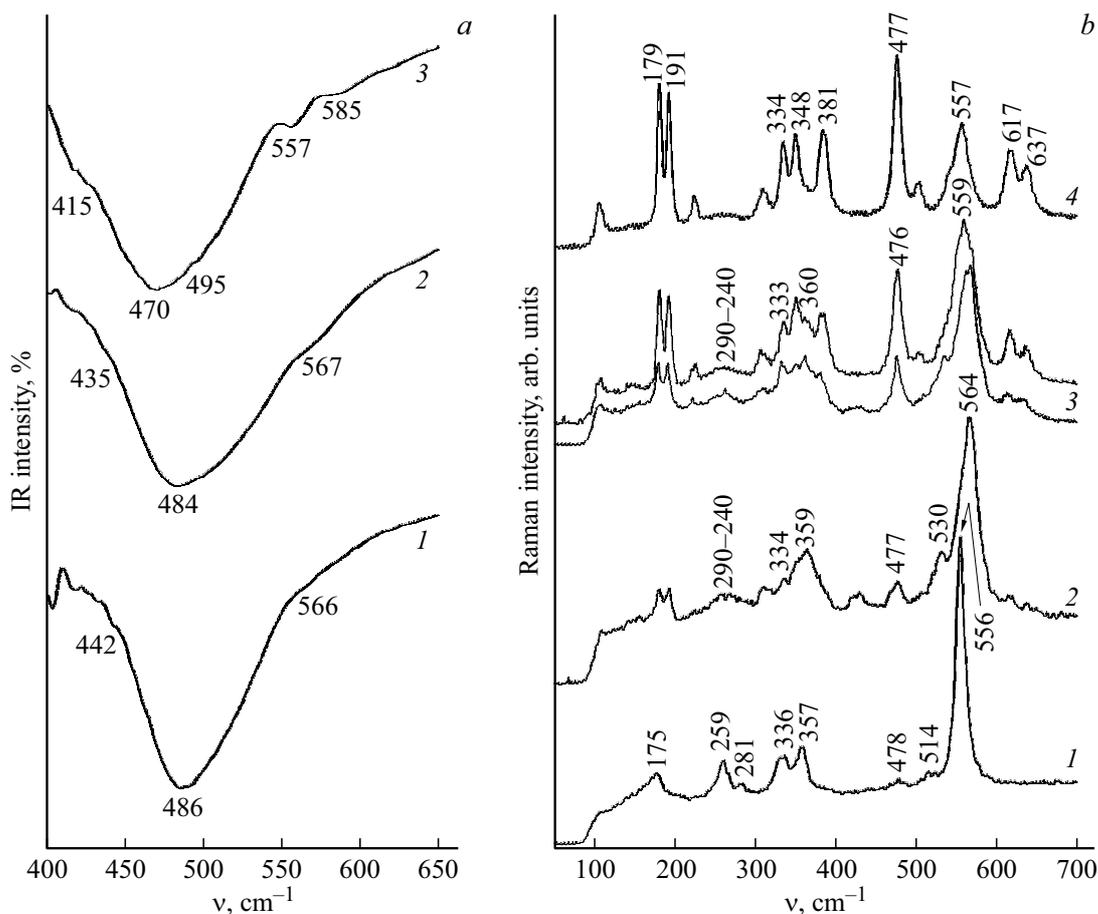


Рис. 2. ИК (а) и КР-спектры (б)  $\beta$ - $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$  (1) и продуктов его нагрева до температур 530 (2), 650 (3), 800°C (4).

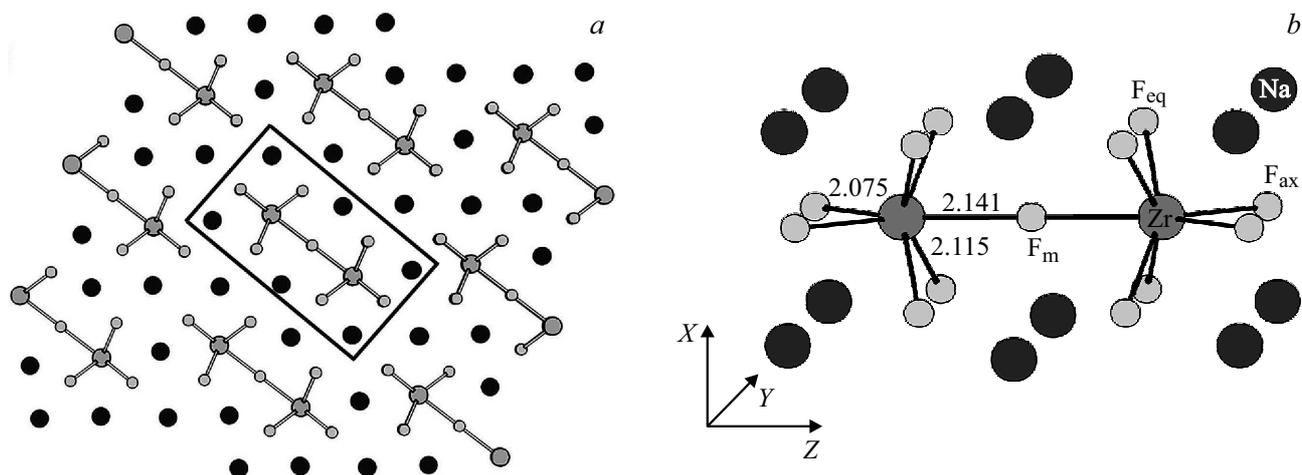


Рис. 3. Фрагмент структуры соединения  $\beta$ - $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$  в плоскости (010) (а) и равновесная геометрия кластера  $[\text{Na}_{12}\text{Zr}_2\text{F}_{13}]^{7+}$  (б).

на отдельные ионы  $[\text{ZrF}_7]^{3-}$  и  $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ . Учет катионного окружения приводит к стабилизации аниона. Для отнесения полос в экспериментальных спектрах был проведен поиск равновесной геометрии кластера  $[\text{Na}_{12}\text{Zr}_2\text{F}_{13}]^{7+}$  (рис. 3, а). Оптимизация геометрии димера  $[\text{Zr}_2\text{F}_{13}]^{5-}$  проведена с замороженными в кри-

сталлографических позициях катионами  $\text{Na}^+$  (расстояния  $\text{Na} \dots \text{Na}$  составляют 3.60, 3.72, 5.48 Å) [5]. В равновесной геометрии рассчитаны частоты нормальных колебаний аниона  $[\text{Zr}_2\text{F}_{13}]^{5-}$  и проведено отнесение полос в экспериментальных ИК, КР-спектрах  $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$  (таблица).

Экспериментальное положение полос (в  $\text{cm}^{-1}$ ) в спектрах  $\beta$ -,  $\alpha$ - $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$ , рассчитанные частоты (в  $\text{cm}^{-1}$ ) колебаний аниона  $[\text{Zr}_2\text{F}_{13}]^{5-}$  и отнесение

$\beta$ - $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$		$\alpha$ - $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$ (520°C)		Расчет $[\text{Zr}_2\text{F}_{13}]^{5-}$			Отнесение		
ИК	КР	ИК	КР	$\nu$	$D_{2h}$	$I_{\text{ИК/КР}}$			
566 сл	555 с	567 ш сл	564 ш с	570	$B3u$	1.5/0.0	$\nu_s \text{ZrF}(\text{eq}+\text{ax}+\text{F}_m)$		
			530 ср	556	$Ag$	0.0/22.7		$\nu_s \text{ZrF}(\text{eq}+\text{ax})$	
486 ш с	521о сл	485 ш с	520 о сл	531	$B1u$	22.0/0.0	$\nu_{as} \text{ZrF}_k(\text{eq}+\text{ax})$		
	514 о сл		506 о сл	512	$B2g$	0.0/1.1			
	478 сл		477 сл	478	$B2u$	19.0/0.0	$\nu_{as} \text{ZrF}_k(\text{eq})$		
				446	$B1g$	0.0/0.3			
				513	$B3u$	24.0/0.0	$\nu_{as} \text{ZrF}(\text{ax}-\text{F}_m)$		
				479	$Ag$	0.0/3.5		$\nu_{as} \text{ZrF}(\text{ax})$	
442 пл	435 пл	415 сл	434	$B3g$	0.0/0.4	$\nu_s \text{ZrF}_k(\text{eq})$			
			421	$Au$	0.0/0.0				
416 сл	357 ср	359 ср	424	$B3u$	1.9/0.0	$\nu_s \text{ZrF}(\text{ax}+\text{F}_m-\text{eq})$			
			427	$B1u$	3.6/0.0		$\nu_{as} \text{ZrF}_k(\text{ax})$		
281 сл 259 ср	331 ср	334 сл 316 сл	412	$B2g$	0.0/0.0	$\delta_\omega \text{ZrF}_k(\text{ax}+\text{eq})$			
			372	$B2u$	3.2/0.0				
			368	$B1g$	0.0/1.8	$\gamma \text{ZrF}_k(\text{eq})+\delta_{sc} \text{ZrF}_k(\text{ax})$			
			359	$Ag$	0.0/2.3				
			326	$B3u$	2.1/0.0	$\delta_\omega \text{ZrF}_k(\text{ax}+\text{eq})$			
			342	$B1u$	2.8/0.0				
			290–240 ш ср	339	317	339	$B2g$	0.0/0.5	$\delta_{rw} \text{ZrF}_k(\text{ax}+\text{eq})$
						317	$B3g$	0.0/0.9	
						316	$Au$	0.0/0.0	$\delta_\omega \text{ZrF}(\text{eq}+\text{F}_m)$
						307	$B1u$	0.3/0.0	
						230	$B2g$	0.0/0.9	$\gamma \text{ZrF}_k(\text{eq})+\delta_{sc} \text{ZrF}_k(\text{ax})$
						295	$Ag$	0.0/0.8	
						273	$B3u$	5.0/0.0	$\delta_\omega \text{ZrF}(\text{eq}+\text{F}_m)$
						294	$B2u$	1.1/0.0	
			215	$B1g$	0.0/0.4	$\delta_{rw} \text{ZrF}_k(\text{eq}-\text{ax})$			
			211	$B3g$	0.0/0.0				
199	$Au$	0.0/0.0	$\delta_{sc} \text{ZrF}_k(\text{eq})$						
212	$Ag$	0.0/0.5							
195	$B3u$	0.0/0.0	$\rho \text{ZrF}_k(\text{eq}+\text{ax})$						
191	$B2u$	0.0/0.0							
175 ш ср	175 сл	175	$B1g$	0.0/0.1	$\nu(\text{ZrF}_n-\text{F}_m-\text{ZrF}_n)$				
186		$Ag$	0.0/0.7	$\delta(\text{ZrF}_n-\text{F}_m-\text{ZrF}_n)$					
147		$B1u$	1.3/0.0						
136		$B2u$	0.1/0.0						

*Примечание.* Относительные интенсивности: о — очень, с — сильный, ср — средний, сл — слабый, пл — плечо, ш — широкий. Отнесение:  $\nu$  — валентные колебания,  $\delta$  — деформационные,  $\gamma$  — зонтичные,  $\delta_{sc}$  — ножничные,  $\delta_\omega$  — веерные,  $\delta_{rw}$  — твист,  $\rho$  — маятниковые. ax, eq — аксиальные и экваториальные позиции атомов фтора.

При равномерном окружении катионами локальная симметрия аниона  $[\text{Zr}_2\text{F}_{13}]^{5-}$  близка к  $D_{2h}$ . Мостиковый атом фтора ( $\text{F}_m$ ) находится в центре симметрии, связывая два идентичных полиэдра  $\text{ZrF}_6$  (тригональные призмы симметрии  $C_{2v}$ ) (рис. 3, б). Таким образом, в колебательном спектре димера  $[\text{Zr}_2\text{F}_{13}]^{5-}$  ( $D_{2h}$ ) должны проявиться по пятнадцать ( $5A1 + 3A2 + 3B1 + 4B2$ ) полос от группировок  $\text{ZrF}_6$  ( $C_{2v}$ ). В расчетах димера  $[\text{Zr}_2\text{F}_{13}]^{5-}$  ( $D_{2h}$ ) каждому колебанию соответствуют две моды — их симметричная и асимметричная комбинации, и дополнительно активны три колебания мостиковой связи  $\text{Zr}-\text{F}_m-\text{Zr}$  (валентное и два деформационных симметрии  $B3u, B2u, B1u$ ). В соответствии с представлени-

ем

$$\Gamma_{D_{2h}} = 5(Ag + B3u) + 3(Au + B3g) + 3(B1g + B2u) + 4(B2g + B1u) + (B3u + B1u + B2u)$$

все асимметричные моды активны в ИК, а симметричные — в КР-спектрах.

Результаты расчетов показывают (таблица), что к характеристическим колебаниям с преимущественным вкладом мостиковой связи  $\text{Zr}-\text{F}_m-\text{Zr}$  можно отнести валентную моду  $\sim 513 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{as}, B3u$ ) и две деформационных  $\sim 307, 294 \text{ cm}^{-1}$  ( $\delta, B1u, B2u$ ), они активны в ИК-спектре. Кроме того, атом  $\text{F}_m$  вовлекается в асимметричные валентные колебания ( $570, 424 \text{ cm}^{-1}$ ) и

в изгибные колебания ( $290\text{--}230\text{ см}^{-1}$ ), что проявится и в КР-спектрах.

В экспериментальном КР-спектре  $\beta\text{-Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$  (рис. 2, *b*, кривая 1) полосу при  $556\text{ см}^{-1}$  (с полушириной  $\text{FWHM} \sim 15\text{ см}^{-1}$ ) можно отнести к полносимметричному валентному колебанию ( $\nu_s\text{ZrF}$ ,  $A_g$ ). Линии при  $357$  и  $336\text{ см}^{-1}$  соответствуют деформационным колебаниям (симметрии  $B1g$ ,  $B2g$ ), происходящим вдоль направления оси димера с участием всех концевых связей, а полосы при  $281$  и  $259\text{ см}^{-1}$  (симметрии  $B1g$ ,  $B2g$ ) — колебаниям с участием как концевых, так и мостиковой связей (рис. 3, *b*). Полоса при  $175\text{ см}^{-1}$  была отнесена преимущественно к решеточному колебанию, соответствующему симметричному движению полиэдров друг к другу  $\nu_s\text{ZrF}_6 \rightarrow F_m \leftarrow \text{ZrF}_6$  ( $A_g$ ), так как, согласно расчетным данным, оно наиболее интенсивно в КР-спектре (таблица).

В ИК спектре соединения  $\beta\text{-Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$  в области валентных колебаний наблюдается одна уширенная полоса ( $\text{FWHM} \sim 80\text{ см}^{-1}$ ) с максимумом при  $486\text{ см}^{-1}$ , которую можно отнести к асимметричным растяжениям связей  $\nu_{as}\text{ZrF}_k$ . Согласно расчетным данным вклад в полосу вносят три моды ( $B1u$ ,  $B2u$ ,  $B3u$ ), расщепление обусловлено снятием вырождения с  $\nu_{as}\text{ZrF}$  вследствие неравномерности окружения аниона катионами по разным направлениям (рис. 3, *b*).

**Продукт нагревания до  $530^\circ\text{C}$ .** При нагревании соединения  $\beta\text{-Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$  на воздухе (с относительной влажностью  $20\text{--}30\%$ ) на кривой ДТА отмечается небольшой эндотермический эффект при  $520^\circ\text{C}$ , соответствующий, согласно [1], полиморфному превращению  $\beta$ -формы в высокотемпературную  $\alpha$ -форму (рис. 4). По данным РФА полученный продукт представляет собой преимущественно  $\alpha\text{-Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$  (карта 00-019-1195) (рис. 1, кривая 2). Необходимо отметить, что у авторов [19,20] не было единого мнения при интерпретации одних и тех же рентгенометрических данных: первоначально сделано их отнесение к соединению  $\beta_1\text{-Na}_2\text{ZrF}_6$  в присутствии  $\text{Na}_3\text{ZrF}_7$ , а позже — к фазе  $\alpha\text{-Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$ .

При нагреве соединения  $\beta\text{-Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$  до  $530^\circ\text{C}$  отмечается убыль массы (около 1%), связанная с началом процесса пирогиридолиза образца влагой воздуха. Вхождение кислорода в решетку соединения возможно в виде изоморфной примеси при частичном замещении фтора и/или образования частиц самостоятельной оксидной фазы  $\text{ZrO}_2$ .

Общий вид КР-спектра продукта нагревания до  $530^\circ\text{C}$  в целом похож на спектр исходного соединения (рис. 2). Этот факт подтверждает сохранение димерного состава аниона  $[\text{Zr}_2\text{F}_{13}]^{5-}$  в структуре образовавшегося  $\alpha\text{-Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$ . Однако видно, что происходит уширение полосы полносимметричных колебаний  $\nu_s\text{ZrF}$  ( $\text{FWHM} \sim 26\text{ см}^{-1}$ ) и смещение ее максимума до  $564\text{ см}^{-1}$ . Учитывая возрастание подвижности катионов  $\text{Na}^+$  и ионов  $\text{F}^-$  в структуре  $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$  при нагревании [21], изменение формы и положения полосы  $\nu_s\text{ZrF}$  можно объяснить ослаблением катион-анионных

взаимодействий, приводящих к общему упрочнению связей  $\text{Zr-F}$  в анионе. Появление дополнительной валентной полосы при  $530\text{ см}^{-1}$  и размывание деформационной полосы в диапазоне  $290\text{--}240\text{ см}^{-1}$  связано с возросшей подвижностью в анионной подрешетке, в первую очередь мостикового атома фтора в димере. В этом случае можно условно считать, что в образовании димера принимают участие две разные по составу группировки  $\text{ZrF}_7$  и  $\text{ZrF}_6$ , и спектральные изменения — наличие двух максимумов  $\nu_s\text{ZrF}$  ( $564$ ,  $530\text{ см}^{-1}$ ) и уширение полосы  $\delta\text{ZrF}$  ( $290\text{--}240\text{ см}^{-1}$ ) — закономерны.

В ИК спектре образца ( $530^\circ\text{C}$ ) заметного сдвига максимума  $\nu_{as}\text{ZrF}$  ( $484\text{ см}^{-1}$ ) относительно ее положения в исходном спектре не происходит. Наблюдается увеличение полуширины полосы  $\nu_{as}\text{ZrF}$  ( $\text{FWHM} \sim 120\text{ см}^{-1}$ ) и появление асимметрии в высокочастотной области (рис. 2, *a*, кривая 2), что согласуется с данными расчетов — возрастает вклад валентного колебания мостиковой связи  $\text{Zr-F}_m\text{-Zr}$  (расчетное значение  $513\text{ см}^{-1}$ ). Также шире и интенсивнее становится полоса при  $567\text{ см}^{-1}$ , которую можно отнести к асимметричной комбинации  $\nu_s\text{ZrF}$  (расчетное значение  $570\text{ см}^{-1}$ ), вследствие снижения локальной симметрии димера при возросшей подвижности  $F_m$ . Можно предположить, что все описанные спектральные изменения связаны с возросшей степенью разупорядоченности в анионной подрешетке вследствие возникшей неэквивалентности катионов  $\text{Na}^+$  в структуре  $\alpha$ -модификации.

Таким образом, общий вид ИК, КР-спектров соответствует образованию высокотемпературной фазы  $\alpha\text{-Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$ , в структуре которой сохраняется димерный анион  $[\text{Zr}_2\text{F}_{13}]^{5-}$  с несимметричным (разупорядоченным) положением мостикового атома фтора.

**Продукт нагревания до  $650^\circ\text{C}$ .** При нагревании образца выше  $530^\circ\text{C}$  на кривой ДТА наблюдается широкий слабоинтенсивный эндоэффект с постепенной убылью массы, которая при  $650^\circ\text{C}$  составляет 3.8% (рис. 4). Перечисленные изменения связаны с более глубоким процессом пирогиридолиза образовавшегося соединения влагой воздуха. По данным РФА (рис. 1, кривая 3) в результате пирогиридолиза образуются тетрагональная фаза  $\text{Na}_3\text{ZrF}_7$  (карта 01-074-0808(C)) и моноклинная  $\text{ZrO}_2$  (карта 00-013-0307(D)), что согласуется с выводами авторов [22]. Разложение  $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$  с образованием смеси фаз, одной из которых является  $\text{Na}_3\text{ZrF}_7$  (другие не были идентифицированы), отмечено в [5].

Таким образом, термическое разложение  $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$  при нагревании до  $650^\circ\text{C}$  на воздухе описывается общей реакцией



Расчетная убыль массы составляет 4.04%. В рентгенограмме образца ( $T = 650^\circ\text{C}$ ) самый интенсивный рефлекс фазы  $\text{NaF}$  (куб.) с межплоскостным расстоянием  $d = 2.32\text{ \AA}$  накладывается на один из рефлексов соединения  $\text{Na}_3\text{ZrF}_7$ .

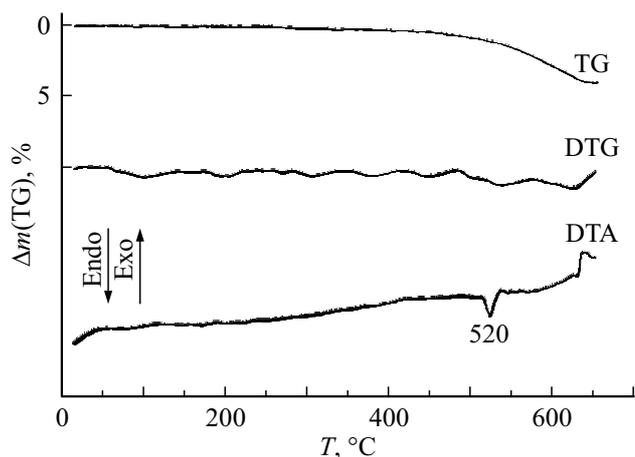


Рис. 4. Термоаналитические кривые соединения  $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$ .

В КР-спектре продукта нагревания до  $650^\circ\text{C}$  наблюдается набор полос с максимумами при 637, 617, 504, 476, 381, 348, 334, 306, 224, 191,  $179\text{ cm}^{-1}$  (рис. 2, *b*, кривая 3), которые хорошо идентифицированы и относятся к моноклинной модификации  $\text{ZrO}_2$  [23]. Кроме того, в КР-спектре полоса при  $559\text{ cm}^{-1}$  имеет большую интенсивность, и на фоне характеристических полос  $\text{ZrO}_2$  присутствуют дополнительные полосы (узкая  $\sim 360\text{ cm}^{-1}$  и размытая широкая  $\sim 290\text{--}240\text{ cm}^{-1}$ ), их можно отнести к колебаниям аниона  $[\text{ZrF}_7]^{3-}$ . Согласно данным [24], для монофазы  $\text{Na}_3\text{ZrF}_7$  характерны КР-пики при 556, 351 и  $250\text{ cm}^{-1}$ .

Инфракрасный спектр нагретого до  $650^\circ\text{C}$  образца также соответствует двухфазной смеси. На фоне уширенной полосы с максимумом при  $470\text{ cm}^{-1}$  наблюдается ряд дополнительных максимумов  $\sim 585, 557, 495$  и  $415\text{ cm}^{-1}$ . Вероятно, слабая полоса при  $557\text{ cm}^{-1}$  и интенсивная при  $470\text{ cm}^{-1}$  относятся к колебаниям  $\nu_3\text{ZrF}$  и  $\nu_{as}\text{ZrF}$  иона  $[\text{ZrF}_7]^{3-}$ , а остальные — к колебаниям  $\text{ZrO}_2$  моноклинной модификации.

При сравнении КР-спектров образцов, нагретых до 530 и  $650^\circ\text{C}$ , можно отметить, что уже в продукте нагревания до  $530^\circ\text{C}$  присутствует примесь  $\text{ZrO}_2$  (рис. 2, *b*, кривые 2, 3).

**Продукт нагревания до  $800^\circ\text{C}$ .** При температурах выше  $650^\circ\text{C}$  образовавшееся промежуточное соединение  $\text{Na}_3\text{ZrF}_7$  разлагается, взаимодействуя с парами воды по реакции



Согласно данным РФА, продукт нагревания соединения  $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$  до  $800^\circ\text{C}$  на воздухе в муфельной печи представляет собой преимущественно смесь  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{NaF}$  при небольшом содержании  $\text{Na}_3\text{ZrF}_7$  (рис. 1, кривая 4). Убыль массы составляет 15.1%. При полном гидролитическом разложении  $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$  на  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{NaF}$  расчетный выход летучих продуктов составляет 16.18%. В КР-спектре образца ( $T = 800^\circ\text{C}$ ) заметно уменьшение интенсивности характеристических полос  $\text{Na}_3\text{ZrF}_7$

и остаются хорошо разрешенные полосы моноклинной модификации  $\text{ZrO}_2$  (рис. 2, *b*, кривая 4).

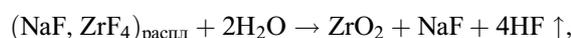
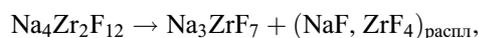
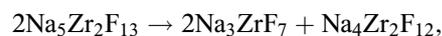
## Заключение

Таким образом, по данным ДТА соединение  $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$  в области температур  $500\text{--}530^\circ\text{C}$  претерпевает ФП, в результате которого, согласно колебательным спектрам, образуется метастабильная  $\alpha$ -фаза  $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$  с динамически разупорядоченной структурой. При нагревании  $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$  до  $650^\circ\text{C}$  на воздухе протекает частичный пирогидролит с образованием промежуточной более термостабильной фторидной фазы  $\text{Na}_3\text{ZrF}_7$  и  $\text{ZrO}_2$ . Отметим, что сходное термическое поведение характерно для  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  [22]. Во влажном воздухе гексафторидоцирконат калия при  $700^\circ\text{C}$  разлагается с образованием смеси  $\text{K}_3\text{ZrF}_7$  и  $\text{ZrO}_2$ . Этот факт дает основание считать, что высокотемпературные фазы-предшественники с катионами  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$  имеют одинаковый состав, а их термолит и пирогидролит протекает по похожим схемам.

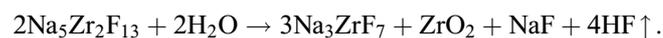
Ранее по данным ЯМР  $^{19}\text{F}$   $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$  было установлено, что появление движений в подрешетке фтора (реориентация димеров и частично диффузия фтора) начинается при температурах  $277\text{--}297^\circ\text{C}$  [21]. В связи с этим можно допустить, что в анионной подрешетке  $\alpha$ - $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$  при высоких температурах существует динамическое равновесие:  $\text{ZrF}_6 \dots (\text{F}-\text{ZrF}_6) \leftrightarrow (\text{ZrF}_6-\text{F}) \dots \text{ZrF}_6$  (рис. 3, *b*). Исходя из этого структуру  $\alpha$ - $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$  можно рассматривать как переходную от димерной структуры к мономерной. В переходном состоянии в анионном комплексе  $[\text{Zr}_2\text{F}_{13}]^{5-}$  вследствие динамических процессов сглаживается структурная неэквивалентность атомов F.

В результате термической диссоциации  $\alpha$ -фазы, степень которой возрастает по мере повышения температуры, происходит постепенное разложение с разрывом вершинной мостиковой связи  $\text{Zr}-\text{F}_m-\text{Zr}$  и образованием составляющих фторидоцирконатов  $\text{Na}_3\text{ZrF}_7$  и  $\text{Na}_2\text{ZrF}_6$ . В свою очередь соединение  $\text{Na}_2\text{ZrF}_6$  при температуре  $544^\circ\text{C}$  [1] по перитектической реакции распадается на смесь  $\text{Na}_3\text{ZrF}_7$  и расплав  $(\text{NaF}, \text{ZrF}_4)$ , а пирогидролит последнего дает смесь  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{NaF}$ . Предложенный механизм косвенно подтверждается тем, что скорость пирогидролита заметно возрастает при температуре выше  $540^\circ\text{C}$ , когда происходит разложение  $\text{Na}_2\text{ZrF}_6$  в объеме образца.

Сопряженные по температуре возможные стадии процесса термолита и пирогидролита описываются следующими реакциями:



или общим суммарным уравнением

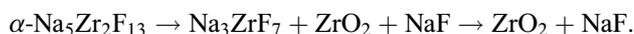


Согласно общему уравнению, только при эквимольном соотношении исходных компонентов выход летучего вещества соответствует экспериментальной убыли массы, полученной при нагреве  $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$  до  $650^\circ\text{C}$ .

## Выводы

Установлено, что по данным ДТА при  $520^\circ\text{C}$  в соединении  $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$  происходит ФП из  $\beta$ - в  $\alpha$ -модификацию.

Показано, что постепенный термолиз высокотемпературной фазы  $\alpha$ - $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$  в интервале температур  $530$ – $650^\circ\text{C}$  осложняется процессом гидролитического разложения, а выше  $650^\circ\text{C}$  связан с пирогидролизом образующегося промежуточного соединения  $\text{Na}_3\text{ZrF}_7$ . Протекание указанных реакций в неосушенной атмосфере описывается последовательностью превращений



В настоящей работе впервые получены колебательные спектры двух модификаций:  $\beta$ -,  $\alpha$ - $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$ . С привлечением квантово-химических расчетов проведено отнесение полос в экспериментальных спектрах. Прослежены и обсуждены изменения в колебательных спектрах продуктов разложения  $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$ .

## Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания № 0265-2022-0001 Института химии ДВО РАН при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-03-00279).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] C.J. Barton, W.R. Grimes, H. Insley, R.E. Moore, R.E. Thoma. *J. Phys. Chem.*, **62**, 665 (1958). DOI: 10.1021/J150564A008
- [2] И.В. Тананаев, Л.С. Гусева. *Журн. неорг. химии*, **11** (5), 1096 (1966).
- [3] L.A. Harris. *Acta Cryst.*, **12**, 172 (1959). DOI: 10.1107/S0365110X59000470
- [4] R.M. Herak, S.S. Malčić, L.M. Manojlović. *Acta Cryst.*, **18**, 520 (1965). DOI: 10.1107/S0365110X6500110X
- [5] S.Y. Mao, Y.J. Kang, J.X. Mi, M.R. Li, Z.B. Wei, X.Y. Wu, J.T. Zhao. *Chinese J. Struct. Chem.*, **25** (2), 173 (2006).
- [6] G. Brunton. *Acta Cryst.*, B **25**, 2164 (1969). DOI: 10.1107/S0567740869005322
- [7] J.H. Burns, R.D. Ellison, H.A. Levy. *Acta Cryst.*, B **24**, 230 (1968). DOI: 10.1107/S0567740868002013
- [8] А.В. Новоселова, Ю.М. Корнев, Ю.П. Симанов. *ДАН СССР*, **139** (4), 892 (1961) [A.V. Novoselova, Y.M. Korenev, Y.P. Simanov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **139** (4), 892 (1961). <http://mi.mathnet.ru/dan25352>].
- [9] B.G. Muller. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **553** (10), 196 (1987). DOI: 10.1002/zaac.19875531023b
- [10] A. Taoudi, A. Mikou, J.P. Laval. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **33** (8), 687 (1996). DOI: 10.1002/chin.199701013
- [11] М.М. Годнева. *Химия подгруппы титана. Фториды, фосфаты, фторофосфаты из водных сред* (Апатиты, 2015), 222 с.
- [12] М.М. Годнева, Д.Л. Мотов. *Химия подгруппы титана* (Химия, М., 2006), 302 с.
- [13] И.Г. Рысс. *Химия фтора и его неорганических соединений* (Госхимиздат, М., 1956), 718 с.
- [14] M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery. *J. Comput. Chem.*, **14**, 1347 (1993). DOI: 10.1002/jcc.540141112
- [15] Ch.C. Underwood, C.D. McMillen, H. Chen, J.N. Anker, J.W. Kolis. *Inorg. Chem.*, **52** (1), 237 (2013). DOI: 10.1021/ic301760a
- [16] Е.И. Войт, Н.А. Диденко, К.А. Гайворонская. *Опт. и спектр.*, **124** (3), 333 (2018). DOI: 10.21883/OS.2018.03.45654.263-17 [E.I. Voit, N.A. Didenko, K.A. Gaivoronskaya. *Opt. Spectrosc.*, **124** (3), 328 (2018). DOI: 10.1134/S0030400X18030207].
- [17] V. Hruška, Z. Netriová, Z. Vasková, M. Voča, M. Chromčíková, M. Liška. *J. Alloys Compd.*, **791**, 45 (2019). DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.03.200
- [18] Р.Л. Давидович, Т.А. Кайдалова, Т.Ф. Левчишина, В.И. Сергиенко. *Атлас инфракрасных спектров поглощения и рентгенометрических данных комплексных фторидов металлов IV-V групп* (Наука, М., 1972), 252 с.
- [19] H. Insley, T.N. McVey, R.E. Thoma, G.D. White. *Optical properties and X-ray diffraction data for some inorganic fluoride and chloride compounds Report ORNL-2192* (Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, 1956).
- [20] R.E. Thoma, H. Insley, H.A. Friedman, G.M. Hebert. *J. Chem. Eng. Data.*, **10** (3), 219 (1965). DOI: 10.1021/jc60026a004
- [21] В.Я. Кавун, В.И. Сергиенко. *Диффузионная подвижность и ионный транспорт в кристаллических и аморфных фторидах элементов IV группы и сурьмы (III)* (Дальнаука, Владивосток, 2004), 298 с.
- [22] D.L. Deadmore, J.S. Machin, A.W. Allen. *J. Amer. Ceram. Soc.*, **45** (3), 120 (1962). DOI: 10.1111/j.1151-2916.1962.tb11098.x
- [23] C. Colbea, D. Avram, B. Cojocar, R. Negrea, C. Ghica, V.G. Kessler, G.A. Seisenbaeva, V. Parvulescu, C. Tisceanu. *Nanomaterials*, **8**, 988 (2018). DOI: 10.3390/nano8120988
- [24] L.M. Toth, A.S. Quist, G.E. Boyd. *J. Phys. Chem.*, **77** (11), 1384 (1973). DOI: 10.1021/J100630A014